



TITLE:

吸着プロセスによる廃棄物焼却排ガス中のダイオキシン類除去に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

古林, 通孝

CITATION:

古林, 通孝. 吸着プロセスによる廃棄物焼却排ガス中のダイオキシン類除去に関する研究. 京都大学, 2004, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2004-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r11457>

RIGHT:

吸着プロセスによる廃棄物焼却排ガス中の
ダイオキシン類除去に関する研究

Study on Removal of Dioxins from the Flue Gas of
Waste Incinerators by Adsorption Process

古林 通孝

Michitaka FURUBAYASHI

目次

・ 和文要旨	6
(The Gist in Japanese)	
・ 英文要旨	9
(The Gist in English)	
・ キーワード	12
(Key Words)	
・ 和文共通記号	13
(Nomenclature in Japanese)	
・ 英文共通記号	17
(Nomenclature in English)	
・ 第 1 章 序論	21
(Introduction)	
1 . 1 ダイオキシン類問題の背景	
1 . 2 ダイオキシン類の発生源	
1 . 3 燃焼排ガス中のダイオキシン類低減技術	
1.3.1 炉の運転条件の改善による生成抑制技術	
1.3.2 煙道へのダイオキシン類生成抑制剤の吹き込みによる生成抑制技術	
1.3.3 集じんによる分離除去技術	
1.3.4 活性炭に代表される吸着剤を用いた吸着除去技術	
(1)バグフィルタ上流への粉末活性炭に代表される吸着剤の吹き込み	
(2)循環層式活性炭吸着塔	
(3)移動層式活性炭吸着塔	
1.3.5 酸化触媒を用いた分解除去技術	
1 . 4 本研究の目的および構成	
・ 第 2 章 活性炭のダイオキシン吸着除去性能に関する研究	31
(Study on Dioxin Removal Efficiency of Activated Carbon)	
2 . 1 緒言	
2 . 2 実験	

- 2.2.1 試料
- 2.2.2 実験方法
- 2 . 3 実験結果および考察
 - 2.3.1 T₄CDD 吸着除去率
 - 2.3.2 活性炭の T₄CDD 吸着速度式
 - 2.3.3 通ガス時間，活性炭使用量および入口 T₄CDD 濃度と T₄CDD 吸着除去性能の関係
 - 2.3.4 T₄CDD 吸着除去性能に対する空塔速度の影響
 - 2.3.5 T₄CDD 吸着除去性能に対するガス温度の影響
 - 2.3.6 T₄CDD 吸着除去性能に対する活性炭粒径の影響
 - 2.3.7 T₄CDD 吸着除去性能に対する共存ガスの影響
- 2 . 4 結言

Appendix

・第3章 各種吸着剤のダイオキシン吸着除去性能に関する研究

47

(Study on Dioxin Removal Efficiency of Various Adsorbents)

- 3 . 1 緒言
- 3 . 2 T₄CDD吸着実験
 - 3.2.1 試料
 - 3.2.2 実験方法
- 3 . 3 T₄CDD吸着実験の結果および考察
 - 3.3.1 吸着剤の比表面積と細孔容積
 - 3.3.2 各種吸着剤のT₄CDD吸着除去性能
 - (1)炭素系吸着剤
 - (2)無機系薬剤
 - (3)溶融飛灰と焼却飛灰
 - 3.3.3 ダイオキシン類吸着除去性能の推定
- 3 . 4 活性白土を用いたダイオキシン類吸着除去実証試験
 - 3.4.1 ダイオキシン類吸着剤
 - 3.4.2 実証試験方法
 - 3.4.3 ビーカスケール実験方法

(1)バグフィルタ捕集灰の物性値調査方法

(2)加熱脱塩素化実験方法

(3)重金属溶出抑制実験方法

3 . 5 実証試験の結果および考察

3.5.1 実証試験結果

3.5.2 ビーカスケール実験結果

(1)バグフィルタ捕集灰の物性値調査結果

(2)加熱脱塩素化実験結果

(3)重金属溶出抑制実験結果

3 . 6 結言

・第4章 移動層式活性炭吸着塔によるダイオキシン類吸着除去技術の開発

70

(Development of Dioxins Removal Technology by Activated Carbon Adsorption Tower)

4 . 1 緒言

4 . 2 実験

4.2.1 実験方法

4.2.2 各物質の分析方法

4 . 3 実験結果および考察

4.3.1 ダイオキシン類吸着除去性能

4.3.2 クロロベンゼンおよびクロロフェノール吸着除去性能

4.3.3 水銀吸着除去性能

4.3.4 SO₂吸着除去性能

4.3.5 HCl吸着除去性能

4.3.6 ダイオキシン類吸着除去性能に対する各種排ガス成分吸着量の影響

4 . 4 結言

・第5章 活性炭のダイオキシン類吸着除去性能の推定

82

(Estimation of Dioxins Removal Efficiency of Activated Carbon)

5 . 1 緒言

5 . 2 ダイオキシン類吸着モデル

5.2.1 吸着平衡

5.2.2 物質収支

5 . 3 ダイオキシン類吸着除去性能の推定

5.3.1 推定方法

5.3.2 活性炭のダイオキシン類吸着容量の推定

(1)推定条件

(2)推定結果

5.3.3 バグフィルタでのろ過速度および粉体堆積量と圧力損失の関係

(1)実験方法

(2)実験結果の評価指標

(3)実験結果

(4)ろ布に堆積する粉体の有効粒子径

5.3.4 バグフィルタ上流への活性炭吹き込みによるダイオキシン類吸着除去性能
の推定

(1)推定条件

(2)推定結果

5.3.5 移動層式活性炭吸着塔によるダイオキシン類吸着除去性能の推定

(1)推定条件

(2)推定結果

5 . 4 結言

・第6章 排ガス中ダイオキシン類の吸着除去に用いた活性炭の再生

97

(Regeneration of Activated Carbon Used for Removal of Dioxins from Flue Gas)

6 . 1 緒言

6 . 2 実験

6.2.1 実験方法

(1)吸着物質の挙動調査実験方法

(2)排ガス曝し-加熱処理実験方法

6.2.2 吸着物質および脱離物質の分析方法

6 . 3 実験結果および考察

6.3.1 加熱処理による吸着物質の脱離・分解挙動

6.3.2 排ガス曝し-加熱処理による吸着除去性能および脱離・分解挙動の変化

(1)ダイオキシン類

(2)水銀

(3)硫黄

(4)塩素

(5)活性炭の性状

6 . 4 結言

Appendix

・ 第 7 章 結論	114
(Conclusion)	
・ 引用文献	117
(Literature Cited)	
・ 謝辞	122
(Acknowledgment)	
・ 発表論文リスト	123
(Conference Paper Index)	

和文要旨

ダイオキシン類の毒性が指摘されている中，国内では総排出量を低減させるため，1999年7月にダイオキシン類対策特別措置法が公布され，2000年1月に施行された．この中には，2002年末までにダイオキシン類発生総量を1997年の約90%まで削減することが謳われている．その規制に対応するために，廃棄物焼却施設から排出されるダイオキシン類の低減技術の開発が急務となった．

排ガス中ダイオキシン類の低減技術には，炉の運転条件の改善や煙道へのダイオキシン類生成抑制剤の吹き込みによる生成抑制技術，集じんによる分離除去技術，活性炭に代表される吸着剤を用いた吸着除去技術，および酸化触媒を用いた分解除去技術がある．本論では，吸着除去技術を実用化することを目的に，各種吸着剤のダイオキシン類吸着除去性能の支配因子を明確にし，この技術に代表されるバグフィルタ上流に活性炭を吹き込む方法や移動層式活性炭吸着塔でのダイオキシン類吸着除去性能を推定した．さらに，ダイオキシン類吸着除去に有効な無機系吸着剤を探索し，また吸着除去に用いた活性炭の再生方法について検証した．

まず第2章では，活性炭のダイオキシン類吸着除去性能の支配因子を把握することを目的に，固定床流通系で，1,2,3,4-テトラクロロジベンゾパラジオキシン(T_4CDD)を用いて，通ガス時間，活性炭使用量，入口 T_4CDD 濃度，ガス温度，空塔速度および活性炭粒径が，また1,2,3-トリクロロベンゼン(T_3CBz)，二酸化硫黄(SO_2)や塩化水素(HCl)の共存ガスが，活性炭による T_4CDD 吸着除去に与える影響を速度論の観点から調べた．

活性炭の T_4CDD 吸着除去性能は， T_4CDD 吸着量が平衡吸着量に比べて極めて少なく， T_4CDD 吸着速度がその吸着量に影響されない範囲では，Eqs.(1) (2) and (3)に示すように，ガス境膜と粒内の物質移動モデルにより説明できる．このとき，活性炭への T_4CDD 吸着における境膜物質移動は充填層の通気抵抗から算出される有効粒子径で整理できるが，粒内物質移動については活性炭表面の粗さに影響され，有効粒子径が等しくても活性炭表面が粗い粒子の方が大きくなる．また，活性炭の T_4CDD 吸着除去性能は T_3CBz や SO_2 が気相に共存しても影響を受けないが， HCl が気相に共存すると吸着除去性能は向上する．

$$-\ln \frac{C_o}{C_i} = -\ln \left(1 - \frac{x}{100} \right) = k A \frac{V}{F} \quad (1)$$

$$(k A)^{-1} = (k_F A)^{-1} + (k_S' A)^{-1} \quad (2)$$

$$k_F = 0.357 \frac{U}{Sc^{2/3}} Re^{-0.359} \quad (3 < Re < 900) \quad (3)$$

第3章では、排ガス中ダイオキシン類の吸着除去に有効な吸着剤を選定することを目的に、固定床流通系において、BET比表面積などの細孔構造が異なる活性コークスや活性炭、塩化ビニルを炭化して得たものや廃木材を炭化・賦活して得たもの、ならびに複数の無機系薬剤のT₄CDD吸着除去性能を速度論の観点から調べた。さらに、未燃炭素含有量が異なる熔融飛灰や焼却飛灰を用いて、未燃炭素のT₄CDD吸着除去性能も調べた。

活性コークスや活性炭などの炭素系吸着剤のT₄CDD吸着除去性能は、細孔径2～50nmの細孔が発達しているほど高くなる。また、無機系薬剤では活性白土が一番高いT₄CDD吸着除去性能を示し、ケイソウ土や消石灰にはT₄CDD吸着除去性能は認められない。さらに、熔融飛灰や焼却飛灰に含まれる未燃炭素には、活性炭と同程度のT₄CDD吸着除去性能がある。

この結果を踏まえ、活性炭の代替となる不燃性かつ活性炭に比べて安価な無機系吸着剤を開発することを目的に、無機系薬剤の中で一番高いT₄CDD吸着除去性能を示した活性白土を実機のバグフィルタ上流に吹き込み、そのときのダイオキシン類除去性能を確認した。またピーカスケールにおいて、活性白土を含むバグフィルタ捕集灰のダイオキシン類加熱脱塩素化や重金属溶出抑制を試みた。

運転温度180℃のバグフィルタ上流に活性白土を60mg/m³_N・wet吹き込んだとき、バグフィルタ出口のダイオキシン類濃度は0.01ng・TEQ/m³_Nを下回り、バグフィルタでのダイオキシン類除去率は97%以上、ガス態のみでも88%以上であった。この性能は活性炭吹き込み時のダイオキシン類除去性能と等しい。ただし、運転温度180℃のバグフィルタ上流に活性白土を吹き込んで、クロロベンゼン、クロロフェノールおよび水銀はあまり除去されなかった。また、捕集灰に活性白土が混入しても、加熱脱塩素化や重金属溶出抑制は従来の運転条件で対応可能であることを確認した。したがって、活性白土は活性炭に代わる無機系のダイオキシン類吸着剤として有効である。

第4章では、固定床の小型活性炭吸着塔に都市ごみ焼却炉排ガスを通気し、実ガスレベルでダイオキシン類吸着除去性能に対する通ガス時間や活性炭充填量の影響を調べた。また同様に、ダイオキシン類以外の吸着物質も測定した。

吸着塔入口のダイオキシン類濃度が0.62～4.1ng・TEQ/m³_Nに対し、空間速度5,100h⁻¹における排ガス中のダイオキシン類濃度は3,600時間通ガスしても0.1ng・TEQ/m³_N以下を維

持した。また、排ガス中のクロロベンゼン、クロロフェノールおよび水銀に対しても、ダイオキシン類吸着除去性能に比べると劣るものの、高度な吸着除去性能を示した。しかし、SO₂やHClに対しては十分な吸着除去性能は得られなかった。さらに、活性炭重量は排ガス中のSO₂を吸着することで、顕著に増加した。

第5章では、第2章のT₄CDD吸着除去実験と第4章の小型活性炭吸着塔によるダイオキシン類吸着除去実験の結果を基に、Eq.(4)に示す直線平衡系を適用し、またEq.(1)に吸着平衡関係を考慮したEq.(5)を用いて、バグフィルタ上流に活性炭を吹き込む方法や移動層式活性炭吸着塔でのダイオキシン類吸着除去性能を定量的に推定した。

$$\bar{q} = C_E \quad (4)$$

$$-\ln \frac{C_O - C_E}{C_I - C_E} = z \frac{k A}{u} \quad (5)$$

推定値は実機データと一致した。このとき、第4章に用いた細孔径2～50nmのBJH比表面積が181m²/gの活性炭の吸着係数値は、ガス温度170℃において610,000m³/kgと推定された。

第6章では、排ガス中ダイオキシン類の吸着除去に用いた活性炭の再生方法を検討するため、排ガスに曝した活性炭を窒素雰囲気中で加熱したときの吸着物質の脱離・分解挙動、および加熱処理後の活性炭を再び排ガスに曝したときの吸着除去性能の変化について調べた。

窒素雰囲気中で400℃に加熱処理することにより、活性炭中のダイオキシン類は気相側に脱離せずに活性炭中で分解し、排ガス曝し-加熱処理を繰り返しても活性炭中に蓄積しない。硫黄は排ガス曝し-加熱処理を重ねても活性炭中に蓄積しないが、水銀は若干ながら蓄積する傾向にあった。塩素にはこの蓄積傾向がより顕著に現れた。また、活性炭のダイオキシン類と硫黄に対する吸着除去性能は加熱処理を繰り返しても低下しないが、水銀と塩素に対する吸着除去性能は加熱処理での蓄積量が増えるにつれて、低下する傾向にあった。したがって、排ガス処理に用いた活性炭を再びダイオキシン類吸着剤として使用するために、窒素雰囲気中で400℃に加熱する条件は有効である。

The Gist in English

As the high toxicity of dioxins became clear, the law concerning special measures against dioxins was approved and promulgated in Japan in July 1999, and went into effect in January 2000, setting a target of reducing total dioxins emissions by approximately 90% of the 1997 level by fiscal 2002. Therefore, it is required to immediately develop the technology to reduce dioxins in the exhaust gas of municipal solid waste incinerators.

Dioxins reduction technologies include the improvement of the operating condition of incinerators, the injection of inhibitors into flue gas, the separation of dioxins by dust collectors, the adsorption of dioxins by adsorbents such as activated carbon, and the decomposition of dioxins by oxidation catalysts.

In this paper, for the purpose of putting the dioxins adsorption technology into practical use, primary factors influencing the adsorption rate of dioxins on to adsorbent are elucidated. Using these results, the dioxins removal efficiencies of two types of equipments, a bag filter with activated carbon injected into the inlet flue gas and an adsorption tower filled with activated carbon, are estimated. Additionally, the adsorption rate of dioxins on to various inorganic adsorbents and the regeneration efficiency of activated carbon used for the removal of dioxins from flue gas are examined.

In the second chapter, primary factors influencing the adsorption rate of dioxins on to activated carbon are studied using a fixed bed column and 1,2,3,4-tetrachlorinated dibenzo-p-dioxin (T_4CDD). The effects of adsorption time, activated carbon weight, inlet T_4CDD concentration, gas temperature, superficial gas velocity in a column, valid particle diameter of activated carbon, and the concentration of co-existing gas components (1,2,3-trichlorobenzene (T_3CBz), hydrogen chloride (HCl), and sulfur dioxide (SO_2)) are examined.

When the adsorbed amount of T_4CDD does not affect its own adsorption rate, the mass transfer model of T_4CDD shown in Eqs.(1), (2), and (3) can be used to explain the T_4CDD removal efficiency. In the referred model, the mass transfer rate of T_4CDD in a

boundary film on activated carbon can be evaluated by the valid diameter calculated from the pressure drop through the packed bed. The mass transfer rate of T₄CDD in the pores of activated carbon increases with increasing roughness of the surface of activated carbon particles. The removal efficiency is not so much affected by the existence of T₃CBz and SO₂ in the gas phase, but is improved by the existence of HCl.

$$-\ln \frac{C_O}{C_I} = -\ln \left(1 - \frac{x}{100} \right) = k A \frac{V}{F} \quad (1)$$

$$(k A)^{-1} = (k_F A)^{-1} + (k_S' A)^{-1} \quad (2)$$

$$k_F = 0.357 \frac{U}{Sc^{2/3}} Re^{-0.359} \quad (3 < Re < 900) \quad (3)$$

In the third chapter, for the purpose of searching for adsorbents that are effective in the removal of dioxins from flue gas, the adsorption rate of T₄CDD on to various adsorbents is studied using a fixed bed column. The adsorbents used are four kinds of activated charcoals, six kinds of activated carbons, a carbon residue made from vinyl chloride resin, a carbon residue made from building lumber, ten kinds of inorganic adsorbents, two kinds of fly ashes from two slagging incinerators containing unburned carbon, and four kinds of fly ashes from two incinerators containing it.

With regard to carbonaceous adsorbents, the greater the surface area for pores of 2-50nm in diameter, the higher the T₄CDD removal efficiency. Activated clay has the highest T₄CDD removal efficiency among the inorganic adsorbents. Diatomaceous silica and slaked lime adsorb little T₄CDD. The removal efficiency of unburned carbon in fly ash is almost equal to that of activated carbon.

For this reason, using the actual bag filter, the dioxins removal efficiency of the activated clay, which has the highest T₄CDD removal efficiency among the inorganic adsorbents, is examined. Additionally, for the fly ash containing activated clay, the application to the dechlorination process and the stabilization process with chelating agent is studied in the lab test.

When the 60mg/m³N wet of the activated clay is injected into the inlet flue gas of the bag filter at 180 °C, the dioxins concentration of the outlet flue gas is less than 0.01ng-TEQ/m³N, and the removal efficiency is more than 97%. Even the removal

efficiency of gaseous dioxins is more than 88%, equal to that in the case of activated carbon. But the activated clay adsorbs little chlorobenzenes, chlorophenols, and mercury. And, it is verified that the dechlorination process and the stabilization process with chelating agent can be applied on usual operating conditions for the fly ash containing activated clay. As a result, activated clay can be used for the removal of dioxins from flue gas as a substitute for activated carbon.

In the fourth chapter, using a fixed bed adsorption tower of the pilot plant, the effects of adsorption time and activated carbon weight on the dioxins removal efficiency are examined. Besides dioxins, those of other toxic substances are also examined.

When the dioxins concentration of the inlet flue gas of the tower at 170 °C ranges from 0.62 to 4.1ng-TEQ/m³N, the concentration of the outlet flue gas keeps less than 0.1ng-TEQ/m³N for 3,600h at space velocity 5,100h⁻¹. The removal efficiency of chlorobenzenes, chlorophenols, and mercury is also sufficiently high, but that of HCl and SO₂ is low. In the case of SO₂, activated carbon weight increases remarkably due to the adsorption of SO₂.

In the fifth chapter, using the results in the second chapter and the fourth chapter, the dioxins removal efficiencies of the bag filter with activated carbon injected into the inlet flue gas and the adsorption tower filled with activated carbon are estimated quantitatively, using Eqs.(4) (the linear-isotherm system: Henry's law) and (5) (modified from Eq.(1)).

$$\bar{q} = C_E \quad (4)$$

$$-\ln \frac{C_O - C_E}{C_I - C_E} = \frac{k A}{z u} \quad (5)$$

The calculations correspond with the experiment values. And, the adsorption coefficient value of activated carbon with a surface area of 181m²/g for pores of 2-50nm in diameter is estimated to be 610,000m³/kg at 170 °C.

In the sixth chapter, for the purpose of confirming the regeneration efficiency of activated carbon used for the removal of dioxins from flue gas, the behavior of various adsorbates on activated carbon and the adsorptive capacity of the regenerated

activated carbon are investigated by repeated the exposure to flue gas and the thermal treatment in a nitrogen atmosphere.

Adsorbed dioxins are not desorbed to the gas phase but decomposed on the activated carbon by the thermal treatment at 400 °C in a nitrogen atmosphere. So it is verified that dioxins do not accumulate into the activated carbon when the activated carbon is repeatedly used for the adsorption test and the thermal treatment. Sulfur also does not accumulate into the activated carbon, but mercury accumulates little by little, and chlorine accumulates remarkably. The adsorptive capacity of the activated carbon for dioxins and sulfur does not change during the repeated regeneration tests, but that for mercury and chlorine tends to decrease due to their accumulation on the activated carbon. As a result, by the thermal treatment at 400 °C in a nitrogen atmosphere, activated carbon can be used repeatedly for the removal of dioxins from flue gas.

Key Words

dioxins, 1,2,3,4-tetrachlorinated dibenzo-p-dioxin, activated charcoal, activated carbon, activated clay, adsorption, removal, flue gas, mass transfer, break through curve, regeneration, desorption.

和文共通記号

A	= 粒子外表面積	$[m^2/m^3]$
A'	= 粗さ係数を乗じた粒子外表面積	$[m^2/m^3]$
A_{BF}	= バグフィルタ内に設置されたる布の全ろ過面積	$[m^2]$
A_P	= 活性炭一粒当たりの粒子外表面積	$[m^2/particle]$
a	= 吸収水係数	$[-]$
B_A	= バグフィルタから捕集灰と共に排出されるダイオキシン類量	$[mg/h]$
B_I	= バグフィルタへ排ガスと共に流入するダイオキシン類量	$[mg/h]$
B_O	= バグフィルタから排ガスと共に流出するダイオキシン類量	$[mg/h]$
C	= 気相中の1,2,3,4-テトラクロロジベンゾパラジオキシン(T_4CDD)もしくは ダイオキシン類濃度	$[ng/m^3]$
$C(n)$	= n サイクル目の排ガス曝し実験における1段目活性炭層入口の排ガス中の 各成分濃度	$[ng/m^3, \mu g/m^3]$
C_E	= 活性炭内部を平均化した仮想 T_4CDD もしくは仮想ダイオキシン類濃度	$[ng/m^3]$
C_I	= 充填層入口の T_4CDD もしくはダイオキシン類濃度	$[ng/m^3]$
C_O	= 充填層出口の T_4CDD もしくはダイオキシン類濃度	$[ng/m^3]$
C_S	= 活性炭表面の T_4CDD 濃度	$[ng/m^3]$
D_A	= 分子拡散係数	$[m^2/s]$
D_I	= 粒内拡散係数	$[m^2/s]$
D_K	= Knudsen拡散係数	$[m^2/s]$
D_S	= 表面拡散係数	$[m^2/s]$
d	= 有効粒子径	$[m]$
F	= ガス流量	$[m^3/s]$
$F(n)$	= n サイクル目の排ガス曝し実験におけるガス流量	$[m^3/h]$
G	= 吸着管に充填した活性炭重量	$[kg]$
G_P	= 活性炭一粒当たりの重量	$[kg/particle]$
h	= 比例定数	$[-]$
I	= T_4CDD 注入量	$[ng]$
I_D	= バグフィルタ内でのダイオキシン類増加率	$[-]$

k	= 総括物質移動係数	[m/s]
k_F	= 境膜物質移動係数	[m/s]
k_S	= 粗さ係数を乗じた粒内物質移動係数	[kg/(m ² ・s)]
$k_{S'}$	= 粒内物質移動係数	[kg/(m ² ・s)]
M_i	= 物質 i の分子量	[g/mol]
M_j	= 物質 j の分子量	[g/mol]
m_D	= 粉体堆積量	[kg/m ²]
$m_{D(t,i)}$	= 通ガス時間 t における i 番目のろ布列の粉体堆積量	[kg/m ²]
N	= ろ布列数	[-]
n_1	= m_D の次数	[-]
n_2	= u_F の次数	[-]
P	= 全圧	[Pa]
PA_{AC}	= 活性コークスならびに活性炭の細孔径2～50nmのBJH比表面積	[m ² /g]
Q	= バグフィルタへ排ガスと共に流入する吸着剤，ろ過助剤，消石灰および飛灰の合計量	[kg/s]
q	= T ₄ CDD吸着量もしくはダイオキシン類吸着量	[ng/kg]
\bar{q}	= 平均T ₄ CDD吸着量もしくは平均ダイオキシン類吸着量	[ng/kg]
Re	= Reynolds数	[-]
r	= 粒子内半径方向距離	[m]
Sc	= Schmidt数	[-]
Sh	= Sherwood数	[-]
SV	= 空間速度	[h ⁻¹]
T	= ガス温度	[K]
t	= 時間	[s]
$t(n)$	= nサイクル目の排ガス曝し実験における排ガス曝し時間	[h]
u	= 空塔速度	[m/s]
u_F	= ろ過速度	[m/min]
$\overline{u_F}$	= 平均ろ過速度	[m/min]
$u_{F(t,i)}$	= 通ガス時間 t における i 番目のろ布列のろ過速度	[m/min]
u_G	= ガス速度	[m/s]

u_s	= 粒子速度	[m/s]
V	= 充填容積	[m ³]
$V(n)$	= nサイクル目の排ガス曝し実験における1段目活性炭層の充填容積	[m ³]
V_i	= 物質 i の標準沸点における液体のモル体積	[cm ³ /mol]
V_j	= 物質 j の標準沸点における液体のモル体積	[cm ³ /mol]
V_p	= 活性炭一粒当たりの体積	[m ³ /particle]
x	= T ₄ CDD吸着除去率もしくはダイオキシン類吸着除去率	[%]
$x_{(t)}$	= 通ガス時間 t におけるダイオキシン類吸着除去率	[%]
$x_{(t,i)}$	= 通ガス時間 t における i 番目のろ布列の粉体堆積層でのダイオキシン類 吸着除去率	[%]
$x(n)$	= nサイクル目の排ガス曝し実験における1段目活性炭層での排ガス中各 成分の吸着除去率	[%]
$x'(n)$	= 活性炭充填量によって補正されたnサイクル目の排ガス曝し実験にお ける1段目活性炭層での排ガス中各成分の吸着除去率	[%]
$x''(n)$	= nサイクル目の排ガス曝し実験における2段目活性炭層での排ガス中各 成分の吸着除去率	[%]
z	= 充填高さ	[m]
	= 粉体堆積層の抵抗係数	[(m ² /kg) ^{1.15} ・(min/m) ^{1.32} /s]
	= 吸着係数	[m ³ /kg]
z_{AC}	= 活性コークスならびに活性炭の吸着係数	[m ³ /kg]
	= $u^{0.641}$ の係数	[(m/s) ^{0.359}]
$m_{D(t,i)}$	= 微少時間 t における i 番目のろ布列の粉体堆積増加量	[kg/m ²]
P	= 充填層の圧力損失	[Pa]
P_{BF}	= バグフィルタの圧力損失	[kPa]
$P_{BF(t)}$	= 通ガス時間 t におけるバグフィルタの圧力損失	[kPa]
P_D	= 粉体堆積層の圧力損失	[kPa]
P_F	= ろ布の圧力損失	[kPa]
$Q(n)$	= nサイクル目の排ガス曝し実験前後における1段目活性炭層の吸着質 増加量	[ng, μg]
$Q''(n)$	= nサイクル目の排ガス曝し実験前後における2段目活性炭層の吸着質	

増加量	[ng, μ g]
\bar{q} = 微少時間 t における平均ダイオキシン類増加量	[ng/kg]
t = 微少時間	[s]
z = 微少区間	[m]
= 屈曲率	[-]
= 空隙率	[-]
p = 細孔率	[-]
= ろ布の抵抗係数	[(min/m) ^{1.32} /s]
μ_g = ガス粘度	[Pa·s]
= 充填密度	[kg/m ³]
ρ_g = ガス密度	[kg/m ³]
ρ_s = 粒子密度	[kg/m ³]
= 粗さ係数	[-]

Nomenclature in English

A	= particle surface area per unit of packing volume	$[m^2/m^3]$
A'	= value multiplied particle surface area per unit of packing volume by roughness factor	$[m^2/m^3]$
A_{BF}	= filtration area of all the filter cloths in a bag filter	$[m^2]$
A_p	= particle surface area of a particle	$[m^2/particle]$
a	= coefficient of hydrated water	$[-]$
B_A	= amount of dioxins on fly ash	$[mg/h]$
B_I	= amount of dioxins in the inlet flue gas at a bag filter	$[mg/h]$
B_O	= amount of dioxins in the outlet flue gas at a bag filter	$[mg/h]$
C	= T ₄ CDD or dioxins concentration of the gas phase	$[ng/m^3]$
$C(n)$	= each substance concentration of the inlet flue gas at the n-cycle adsorption test	$[ng/m^3, \mu g/m^3]$
C_E	= imaginary T ₄ CDD or dioxins concentration on activated carbon	$[ng/m^3]$
C_I	= inlet T ₄ CDD or dioxins concentration	$[ng/m^3]$
C_O	= outlet T ₄ CDD or dioxins concentration	$[ng/m^3]$
C_S	= T ₄ CDD concentration of an interface between activated carbon and the gas phase	$[ng/m^3]$
D_A	= molecular diffusion coefficient	$[m^2/s]$
D_I	= intrapellet effective diffusion coefficient	$[m^2/s]$
D_K	= Knudsen diffusion coefficient	$[m^2/s]$
D_S	= surface diffusion coefficient	$[m^2/s]$
d	= valid particle diameter	$[m]$
F	= gas flow rate	$[m^3/s]$
$F(n)$	= gas flow rate at the n-cycle adsorption test	$[m^3/h]$
G	= activated carbon weight packed in a column	$[kg]$
G_p	= activated carbon weight of a particle	$[kg/particle]$
h	= proportionality factor	$[-]$
I	= amount of injected T ₄ CDD	$[ng]$

I_D	= increasing ratio of dioxins at a bag filter	[-]
k	= overall coefficient of mass transfer	[m/s]
k_F	= film coefficient of mass transfer	[m/s]
k_S	= value multiplied intrapellet coefficient of mass transfer by roughness factor	[kg/(m ² ·s)]
k_S'	= intrapellet coefficient of mass transfer	[kg/(m ² ·s)]
M_i	= molecular weight of i-substance	[g/mol]
M_j	= molecular weight of j-substance	[g/mol]
m_D	= amount of dust on the filter cloths	[kg/m ²]
$m_{D(t,i)}$	= amount of dust on the filter cloths of the i-pulse unit at t-time	[kg/m ²]
N	= number of the pulse units	[-]
n_1	= degree to m_D	[-]
n_2	= degree to u_F	[-]
P	= total pressure	[Pa]
PA_{AC}	= BJH surface area for pores of 2-50nm in diameter of activated charcoal and activated carbon	[m ² /g]
Q	= sum of adsorbent, filter aid, slaked lime and fly ash going into a bag filter	[kg/s]
q	= amount of adsorbed T ₄ CDD or dioxins	[ng/kg]
\bar{q}	= mean amount of adsorbed T ₄ CDD or dioxins	[ng/kg]
Re	= Reynolds number	[-]
r	= direction of mass transfer	[m]
Sc	= Schmidt number	[-]
Sh	= Sherwood number	[-]
SV	= space velocity	[h ⁻¹]
T	= gas temperature	[K]
t	= time	[s]
$t(n)$	= adsorption period at the n-cycle adsorption test	[h]
u	= superficial gas velocity	[m/s]
u_F	= filtration rate	[m/min]

\overline{U}_F	= mean filtration rate	[m/min]
$U_{F(t,i)}$	= filtration rate through the filter cloths of the i-pulse unit at t-time	[m/min]
U_G	= gas velocity	[m/s]
U_S	= particle velocity	[m/s]
V	= packing volume	[m ³]
$V(n)$	= packing volume of the 1st packed bed at the n-cycle adsorption test	[m ³]
V_i	= molar volume at the normal boiling point of i-substance	[cm ³ /mol]
V_j	= molar volume at the normal boiling point of j-substance	[cm ³ /mol]
V_p	= activated carbon volume of a particle	[m ³ /particle]
x	= T ₄ CDD or dioxins removal efficiency	[%]
$x(t)$	= dioxins removal efficiency at t-time	[%]
$x_{(t,i)}$	= dioxins removal efficiency at the dust layers on the filter cloths of the i-pulse unit at t-time	[%]
$x(n)$	= removal efficiency of activated carbon in the 1st packed bed at the n-cycle adsorption test	[%]
$x'(n)$	= removal efficiency of activated carbon in the 1st packed bed at the n-cycle adsorption test, that is modified by packing volume	[%]
$x''(n)$	= removal efficiency of activated carbon in the 2nd packed bed at the n-cycle adsorption test	[%]
z	= packing length	[m]
	= coefficient of the dust load on a filter cloth	[(m ² /kg) ^{1.15} •(min/m) ^{1.32} /s]
	= adsorption coefficient	[m ³ /kg]
AC	= adsorption coefficient of activated charcoal and activated carbon	[m ³ /kg]
	= coefficient of $U^{0.641}$	[(m/s) ^{0.359}]
$m_{D(t,i)}$	= increasing amount of dust on the filter cloths of the i-pulse unit at t-time	[kg/m ²]
P	= pressure drop at a column	[Pa]
P_{BF}	= pressure drop at a bag filter	[kPa]
$P_{BF(t)}$	= pressure drop at a bag filter at t-time	[kPa]
P_D	= pressure drop at the dust layer on a filter cloth	[kPa]

P_F	= pressure drop at a filter cloth	[kPa]
$Q(n)$	= increasing amount of adsorbate on activated carbon in the 1st packed bed at the n-cycle adsorption test	[ng, μg]
$Q(n)$	= increasing amount of adsorbate on activated carbon in the 2nd packed bed at the n-cycle adsorption test	[ng, μg]
\bar{q}	= mean increasing amount of dioxins adsorbed at t-time	[ng/kg]
t	= minute time	[s]
z	= minute packing length	[m]
	= tortuosity factor	[-]
	= void	[-]
p	= porosity	[-]
	= resistance coefficient of a filter cloth	[(min/m) ^{1.32} /s]
μ_G	= gas viscosity	[Pa·s]
	= packing density	[kg/m ³]
ρ_G	= gas density	[kg/m ³]
ρ_s	= particle density	[kg/m ³]
	= roughness factor	[-]

第1章 序論

1.1 ダイオキシン類問題の背景^{1),2)}

1999年7月に公布されたダイオキシン類対策特別措置法において、ダイオキシン類とは Fig.1-1 に示すように、ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン(本章では、PCDDs として略記)、ポリ塩化ジベンゾフラン(本章では、PCDFs として略記)、およびコプラナーポリ塩化ビフェニル(本章では、Co-PCBs として略記)を総称したものであると定義された。これらには塩素の置換数と位置の違いによって、それぞれ75種類、135種類および十数種類の異性体が存在する。ここでCo-PCBsとは、ポリ塩化ビフェニル(本章では、PCBs として略記)の中で扁平構造をもつ化合物、もしくはそれに似た毒性を有する化合物をいい、PCBs構造式のオルト位(2,2',6,6'の位置)に塩素をもたないノンオルトCo-PCBsやオルト位に1個の塩素をもつモノオルトCo-PCBsがある。

PCDDsやPCDFsは廃棄物などの燃焼過程や有機塩素化合物の製造工程で、非意図的に生成する物質である。一方、Co-PCBsはPCDDsやPCDFsと同様に、廃棄物などの燃焼過程で非意図的に生成する物質であるが、絶縁油や熱媒体などとして多量に生産されたPCBsの一部でもあるため、環境中の存在量はPCDDsやPCDFsと比較するとかなり多い。

ダイオキシン類は異性体毎に毒性が異なる。そのため、ダイオキシン類の毒性評価には、Table 1-1 に示すダイオキシン類の中で最も毒性の強い2,3,7,8-テトラクロロジベンゾパラジオキシン(本章では、2,3,7,8-TeCDD として略記)の毒性を1としたときの毒性等価係数を各異性体の実測値に乗じて、それらの値を和した2,3,7,8-TeCDD 毒性当量(本章では、

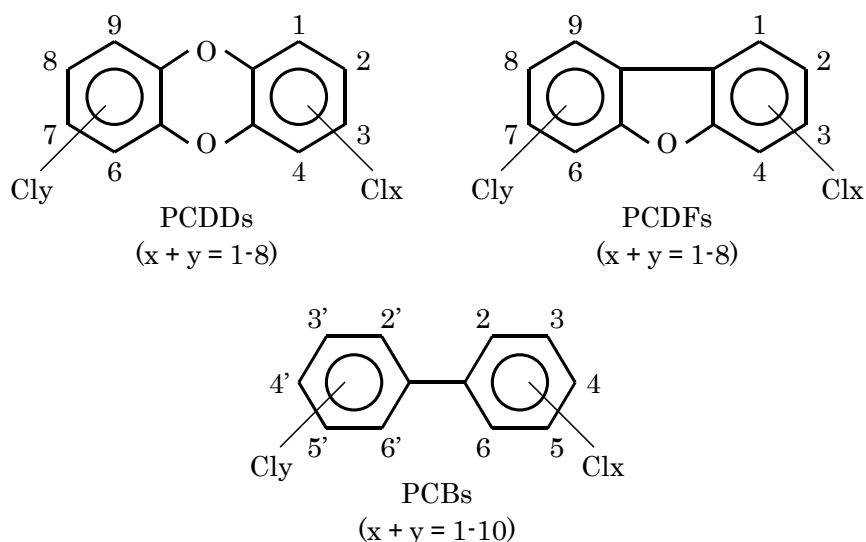


Fig.1-1 Dioxins structures

TEQ として略記)が用いられている。

ダイオキシン類の毒性には、急性毒性、発ガン性、催奇形性、免疫毒性や生殖毒性など広範囲に亘って報告されている。ダイオキシン類の毒性が確認された主な事件として、1962 年から 1971 年に亘ってベトナム戦争で散布された枯葉剤に含まれていた問題、1968 年に起きた米ぬか油に混入した PCDFs や PCBs による中毒事件(カネミ油症事件)や、1976 年に起きたセブソの農薬工場の爆発事故が挙げられる。

一方、1977年にオランダのOlieら³⁾は都市ごみ焼却施設の飛灰にPCDDs/PCDFsが含まれていることを報告した。また、1979年にEicemanら⁴⁾が、1983年に愛媛大学の立川ら⁵⁾

Table 1-1 Toxic equivalency factors of dioxins

	Name of compound	WHO-TEF (1998)	International-TEF (1988)
PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	1	1
	1,2,3,7,8-PeCDD	1	0.5
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.01
	OCDD	0.0001	0.001
PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	0.1	0.1
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	0.05
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	0.5
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.1
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.01
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.01
	OCDF	0.0001	0.001
Co-PCBs	3,4,4',5'-TeCB	0.0001	-
	3,3',4,4'-TeCB	0.0001	-
	3,3',4,4',5'-PeCB	0.1	-
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	0.01	-
	2,3,3',4,4'-PeCB	0.0001	-
	2,3,4,4',5'-PeCB	0.0005	-
	2,3',4,4',5'-PeCB	0.0001	-
	2',3,4,4',5'-PeCB	0.0001	-
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	0.0005	-
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	0.0005	-
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	0.00001	-
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	0.0001	-

- : Undefined.

が、日本の都市ごみ焼却施設の飛灰からPCDDs/PCDFsが検出されたことを報告した。これにより、ダイオキシン類は事件による環境への流出以外にも、継続的に環境中へ排出されていることが明らかにされた。

このような状況を受け、旧厚生省は1983年12月に専門家会議を開いて検討し、1984年5月の報告において、一日摂取許容量を100pg-TEQ/kg/dayとしたときのリスクアセスメントをおこなった結果、重大な健康影響はないとの見解を示した。また、旧厚生省は1984年から1985年にかけて都市ごみ焼却施設からのダイオキシン類の排出状況の緊急調査をおこない、その結果を基にして、1985年から5ヶ年計画で「廃棄物処理におけるダイオキシン等の発生メカニズム等に関する研究」を開始した。この研究の結果、1990年12月に「ダイオキシン類発生防止等ガイドライン」(本章では、旧ガイドラインとして略記)が策定された。

さらに、旧厚生省は1995年11月から「ダイオキシンのリスクアセスメントに関する研究班」によってダイオキシン類の毒性評価の研究を進め、1996年6月に中間報告として、当面の耐容一日摂取量(本章では、TDIとして略記)10pg-TEQ/kg/dayを提案した。TDIとは、人が一生涯に亘り摂取しても健康に対する有害な影響が現れないと判断される一日当たりの摂取量を意味する。このTDIを評価指針値として、1996年6月に発足した「ごみ処理に係るダイオキシン削減対策検討会」によって、1997年1月に旧ガイドラインを改定した「ごみ処理に係るダイオキシン類発生防止等ガイドライン - ダイオキシン類削減プログラム - 」(本章では、新ガイドラインとして略記)が公表された。この内容を受けて、1997年8月に廃棄物処理法に基づく政省令が改正され、1997年12月からダイオキシン類削減のための法的規制措置が施行された。国内では、これがダイオキシン類の排出に対する初めての法律となった。この中には、Table 1-2に示す焼却施設などを対象とした排ガス中のダイオキシン類の排出基準が定められている。

その後、TDIが旧厚生省と旧環境庁の合同検討によって見直され、1999年6月に従来の10pg-TEQ/kg/day から4pg-TEQ/kg/dayに引き下げられた。また1999年7月には、ダイオキシン類対策特別措置法が公布され、ダイオキシン類の排出などに対する整備が本格的におこなわれるようになった。

また、排ガス中のダイオキシン類の測定方法に対する整備も進められた。1991年に財団法人廃棄物研究財団によって発行された「廃棄物処理におけるダイオキシン類測定分析マニュアル」に始まり、3回の改訂を経て、1999年には日本工業規格「排ガス中のダイオキ

シン類及びコプラナーPCBの測定方法」(JIS K 0311：1999)が定められた。これにより，ダイオキシン類の分析も本格的に整備された。

1.2 ダイオキシン類の発生源

ダイオキシン類対策特別措置法に基づき，ダイオキシン類の排出インベントリが1997年から毎年整備されるようになった。2003年12月に環境省から発表されたダイオキシン類の排出インベントリをTable 1-3に示す。

排出インベントリが最初に報告された1997年のダイオキシン類発生総量は7,680～8,135g-TEQ/yearであり，このとき2002年末までにダイオキシン類発生総量を約90%削減することが目標値として掲げられた。これに対し，2002年のダイオキシン類発生総量は944～970g-TEQ/yearであり，1997年の発生総量の87.4～88.4%まで削減され，目標は達成された。これはダイオキシン類削減のための法的規制措置が施行されたことによって，後述するダイオキシン類低減技術が既設や新設のごみ焼却施設に適用され，そこから排出されていたダイオキシン類が大幅に削減されたからである。

1.3 燃焼排ガス中のダイオキシン類低減技術

廃棄物焼却におけるダイオキシン類の生成は，炉内での不完全な燃焼過程により生成す

Table 1-2 Regulations for emission gas to dioxins

Type of specific facilities	Scale of facilities (Capacity of incineration)	Standards for new facility [ng-TEQ/m ³ _N ·dry]	Standards for existing facility [ng-TEQ/m ³ _N ·dry]	
			January, 2001	December, 2002- November, 2002
Waste incinerators (Hearth area is more than 0.5m ² or capacity of incineration is more than 50kg/h)	More than 4t/h	0.1		1
	2t/h-4t/h	1	80	5
	Below 2t/h	5		10
Electric steel-making furnaces		0.5	20	5
Sintering facilities for steel industry		0.1	2	1
Facilities for collecting zinc		1	40	10
Facilities for manufacturing aluminum base alloy		1	20	5

Note : Regarding newly constructed waste incinerators (capacity is more than 200kg/h) and electric steel-making furnaces to which the standards for controlling designated materials in the Air Pollutions Control Law have already applied, emission standards in the above chart for a new facility are applied.

る一次生成と、燃焼排ガスの冷却過程で生成する二次生成に分類できる。都市ごみ焼却施設から排出されるダイオキシン類の生成に関しては、二次生成に起因する方が一次生成よりも圧倒的に多い。

二次生成は、焼却炉から再燃焼室において完全燃焼しないで残留した未燃分、ガス温度、ガス組成や飛灰中の銅などの条件が適当にそろった状態で起こる反応であり、200～600の雰囲気において、多環芳香族炭化水素やカーボンフレークから生成するde novo合成と、クロロフェノールやクロロベンゼンといった前駆物質から生成するprecursor合成に大別できる⁶⁾。これまでの研究結果から、ダイオキシン類の生成にはde novo合成の寄与が大きいことが知られており、前駆物質もde novo合成によって生成することが明らかにされている^{7),8),9)}。

生成した排ガス中のダイオキシン類には粒子態とガス態がある。ダイオキシン類の蒸気圧のみを考慮すると¹⁰⁾、125℃ではダイオキシン類濃度が100 µg/m³N以下はすべてガス態として存在する。しかし、飛灰にはダイオキシン類の吸着能力があり¹¹⁾、この飛灰に吸着されたダイオキシン類が粒子態として存在する。

排ガス中のダイオキシン類を低減する技術として、ダイオキシン類の二次生成を抑制する技術と生成したダイオキシン類を除去する技術がある。前者の技術には、新ガイドラインで明記されているような炉の運転条件の改善、ならびに二次生成が起こる200～600℃

Table 1-3 Dioxins emissions from various sources in Japan

Source	Emission amount [g-TEQ/year]					
	1997	1998	1999	2000	2001	2002
Releases to air						
Municipal waste incinerators	5,000	1,550	1,350	1,019	812	370
Industrial waste incinerators	1,500	1,100	690	555	533	265
Small incinerators, etc.	700-1,153	700-1,153	517-848	544-675	342-454	112-135
Crematoriums	2.1-4.6	2.2-4.8	2.2-4.9	2.2-4.8	2.2-4.9	2.2-4.9
Industrial sources						
Electric steel-making furnaces	228.5	139.9	141.5	131.1	95.3	94.8
Sintering process for steel-making	135.0	113.8	101.3	69.8	65.0	51.1
Facilities for collecting zinc	47.4	25.4	21.8	26.5	9.2	14.7
Aluminum alloy production and aluminum scrap melting process, ect.	30.7	28.8	23.0	22.2	19.6	16.2
Other industries	21.8	20.9	13.3	14.2	14.7	13.6
Cigarette smoke	0.1-0.2	0.1-0.2	0.1-0.2	0.1-0.2	0.1-0.2	0.1-0.2
Automobile exhaust	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
Releases into water	12.77	12.30	12.40	8.57	4.60	2.58
Total	7,680-8,135	3,695-4,151	2,874-3,208	2,394-2,528	1,899-2,014	944-970

囲気の煙道にダイオキシン類の生成を抑制させる薬剤を吹き込む技術がある。後者の技術には、集じんによる粒子態ダイオキシン類の分離除去技術、活性炭に代表される吸着剤を用いたガス態ダイオキシン類の吸着除去技術、ならびに酸化触媒を用いたガス態ダイオキシン類の分解除去技術がある。これらの技術の詳細を以下に示す。

1.3.1 炉の運転条件の改善による生成抑制技術^{1),2)}

新ガイドラインにおいて、既設や新設のごみ焼却施設に係る対策が明記された。これらの対策は施設運営、受入れ供給設備、燃焼設備、ガス冷却設備および排ガス処理設備に分類できる。

まず、施設運営にはごみ質の均一化、適正負荷運転、連続運転の長期化や年一回のダイオキシン類排出濃度の測定が示されている。受入れ供給設備には自動ごみクレーンの設置が示されている。また、燃焼設備には燃焼温度、滞留時間、一酸化炭素濃度や安定燃焼の管理が盛り込まれており、特に、新設の全連続炉であるごみ焼却施設に対しては、燃焼温度850℃以上(900℃以上の維持が好ましい)、滞留時間2秒以上、煙突入口の一酸化炭素濃度30ppm以下(酸素12%換算値の4時間平均値)で、100ppmを越える一酸化炭素濃度瞬間値のピークを極力発生させないような安定燃焼が謳われており、かつこれらの条件を連続的に監視できるように、温度計、一酸化炭素および酸素の連続分析計の設置も記されている。ガス冷却設備には、ボイラ伝熱面上のダスト堆積の抑制、ボイラ出口排ガス温度の低温化や、排ガスのボイラ通過時間の短縮化などが示されている。排ガス処理設備には、入口排ガス温度の低温化として、電気集じん器使用の場合は200～280℃、バグフィルタ使用の場合は200℃未満が示されており、またバグフィルタの採用・変更、ならびに後述する活性炭を用いた吸着除去技術や酸化触媒を用いた分解除去技術の採用なども示されている。

1.3.2 煙道へのダイオキシン類生成抑制剤の吹き込みによる生成抑制技術

排ガス中の未燃分、塩化水素や飛灰中の銅の存在がダイオキシン類の生成を助長する。そのため、未燃分の酸化¹²⁾や不活性化¹³⁾、塩化水素の低減¹⁴⁾および銅の不活性化^{15),16)}の作用を有する薬剤を二次生成が起きる前の煙道排ガスに吹き込み、ダイオキシン類生成を抑制する方法が提案されている。

しかし、この薬剤吹き込みによる生成抑制技術は、煙道内での薬剤の反応性が低く、またダイオキシン類の生成因子が多岐に亘っていることから、ダイオキシン類を低濃度まで

安定的に低減することは難しく，実用化されている例は少ない．

1.3.3 集じんによる分離除去技術

粒子態ダイオキシン類は飛灰に吸着されたものであるため，集じん操作によって飛灰と共に除去できる．特に，高度な集じん効率を得られるバグフィルタでは，粒子態ダイオキシン類の除去性能は極めて高い．すなわち，粒子態ダイオキシン類とガス態ダイオキシン類の存在比が9:1である場合，バグフィルタでは90%のダイオキシン類除去率が得られる．

本技術のダイオキシン類除去性能は排ガス中ダイオキシン類の[粒子態/ガス態]比に依存し，この存在比は第3章で述べるように，飛灰中の未燃炭素量に左右される．そのため，本技術のダイオキシン類除去性能を推定する場合，飛灰中の未燃炭素量を把握することが重要である．

1.3.4 活性炭に代表される吸着剤を用いた吸着除去技術

(1)バグフィルタ上流への粉末活性炭に代表される吸着剤の吹き込み

バグフィルタ上流に消石灰を吹き込むことにより，除じんと共に脱塩・脱硫ができ，また粉末活性炭を吹き込むことでガス態ダイオキシン類を吸着除去することができる^{17),18)}．本方法のダイオキシン類吸着除去性能については，第5章で詳細に述べる．

本方法は，活性炭貯留槽と吹き込み口の増設のみで対応できるため，イニシャルコストは他の方式に比べて安く，かつ常に安定したダイオキシン類吸着除去性能が得られる．このため，ダイオキシン類削減のための法的規制措置の施行により緊急に実施されたダイオキシン類対策工事では，主に本方式が採用されている．ただし，吹き込んだ活性炭はばいじんや消石灰などと混ざった状態で系外に排出され，このときの排出灰中の活性炭含有量は数 wt%程度であるため，活性炭の再利用は極めて困難である．したがって，吹き込まれた活性炭はダイオキシン類吸着能力を十分に活用されることなく廃棄されている．そのため，活性炭の代替として，安価な活性コークス¹⁹⁾や人工ゼオライト²⁰⁾，または廃木材²¹⁾や下水汚泥²²⁾を炭化・賦活したものなどの使用が提案されている．

(2)循環層式活性炭吸着塔

循環層式活性炭吸着塔とはFig.1-2に示すように，上流側で除じんや脱塩・脱硫が施された排ガスに活性炭を吹き込み，それをバグフィルタに通気して，ダイオキシン類を吸着除

去するシステムである。バグフィルタから排出される活性炭は、ばいじんや消石灰などを含まないため、再び除じん後の排ガスに吹き込まれ、ダイオキシン類吸着能力が低下するまで、吸着剤として再利用される。

大阪市の清掃工場に設置されている循環層式活性炭吸着塔では、新品活性炭を供給せずに運転されている²³⁾。220日を経過した状態で、活性炭中のダイオキシン類量は210ng-TEQ/gに達しているが、バグフィルタ入口の排ガス中のダイオキシン類濃度0.41～1.0ng-TEQ/m³_Nに対し、バグフィルタ出口のダイオキシン類濃度は0.01ng-TEQ/m³_N以下を維持している。

(3)移動層式活性炭吸着塔

移動層式活性炭吸着塔とは Fig.1-3 に示すように、成型活性炭の充填層に排ガスを通気してダイオキシン類を吸着除去し、またダイオキシン類が充填層を破過しないように、定期的に充填層を移動させるシステムである。また、排ガスと活性炭の接触は向流式であり、充填した活性炭は下部から塔外に排出される。本方法のダイオキシン類吸着除去性能については、第5章で詳細に述べる。

高槻市の清掃工場に設置されている移動層式活性炭吸着塔では、吸着塔入口のダイオキシン類濃度が0.99～3.0ng-TEQ/m³_Nに対し、吸着塔出口のダイオキシン類濃度は0.01ng-TEQ/m³_N以下を維持していると報告されている²⁴⁾。

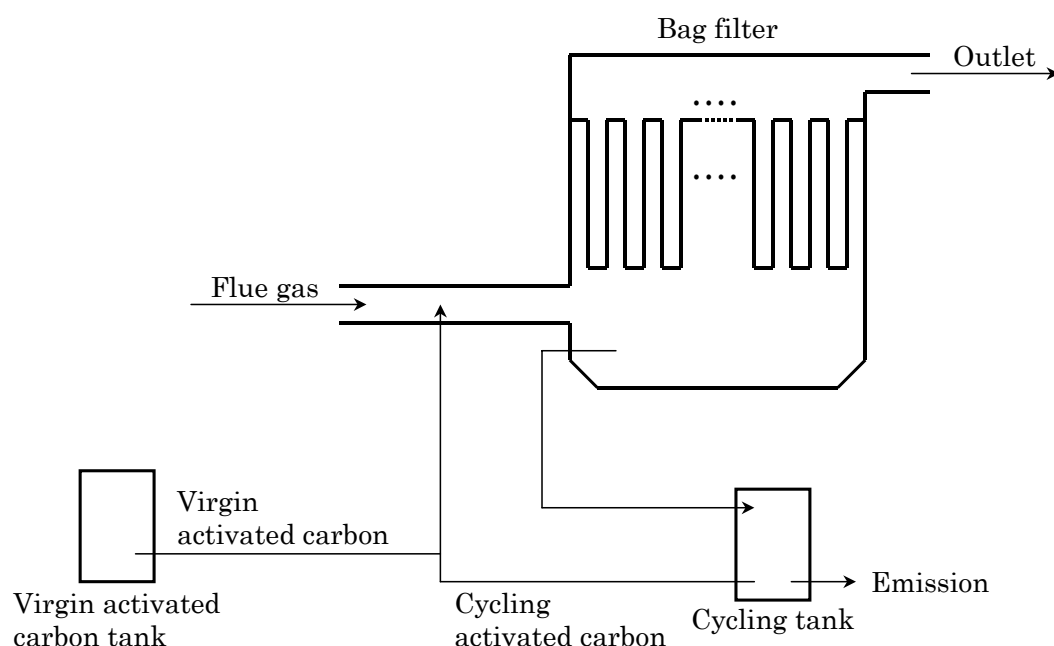


Fig.1-2 Bag filter with cyclic use of activated carbon

1.3.5 酸化触媒を用いた分解除去技術

チタン-バナジウム-タングステン系の脱硝用酸化触媒を用いることで、ダイオキシン類を分解除去することができる²⁵⁾。実機では、触媒充填塔の上流にアンモニアガスを注入し、脱硝とダイオキシン類分解を同時におこなっている。本技術の実用的な使用温度は200～230 程度であるが、一般にバグフィルタ後流に設置されるため、排ガスを再加熱する必要がある。そのため、再加熱が不要となるように、200 以下でも高活性な触媒が開発されている²⁶⁾。

1.4 本研究の目的および構成

本論では、廃棄物焼却排ガス中のダイオキシン類の吸着除去技術を実用化することを目指し、各種吸着剤のダイオキシン類吸着除去性能の支配因子を明確にし、この技術に代表されるバグフィルタ上流に活性炭を吹き込む方法や移動層式活性炭吸着塔でのダイオキシン類吸着除去性能を推定した。さらに、ダイオキシン類吸着除去に有効な無機系吸着剤を探索し、また吸着除去に用いた活性炭の再生方法について検証した。

まず第2章では、活性炭のダイオキシン類吸着除去性能の支配因子を把握することを目

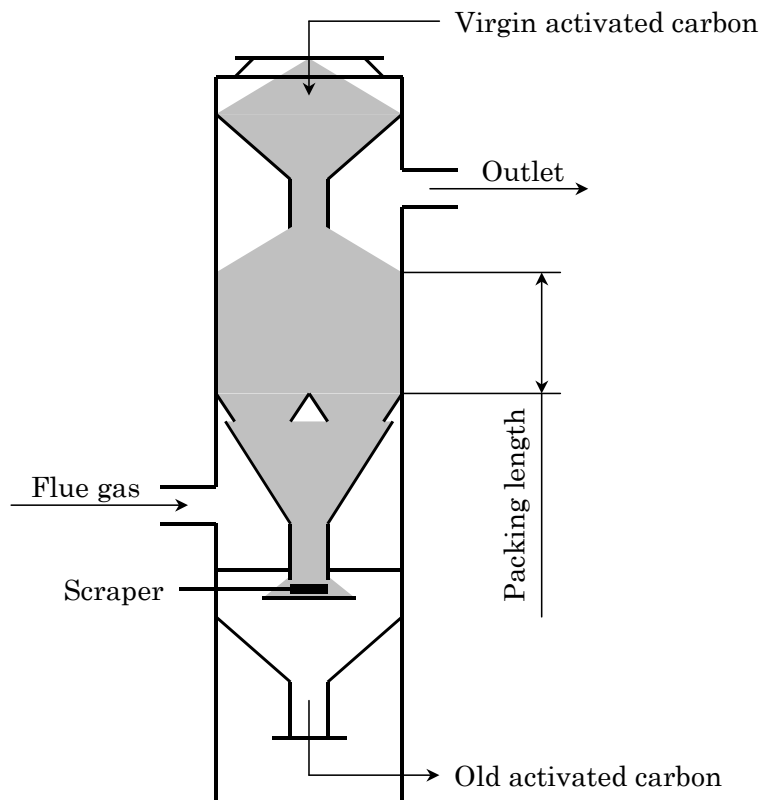


Fig.1-3 Adsorption tower filled with activated carbon

的に，固定床流通系で，毒性のない1,2,3,4-テトラクロロジベンゾパラジオキシン(本章では，T₄CDDとして略記)を用いて，通ガス時間，活性炭使用量，入口T₄CDD濃度，ガス温度，空塔速度および活性炭粒径が，またクロロベンゼン，二酸化硫黄や塩化水素の共存ガスが，活性炭によるT₄CDD吸着除去に与える影響を速度論の観点から調べた．

第3章では，排ガス中ダイオキシン類の吸着除去に有効な吸着剤を選定することを目的に，固定床流通系において，BET比表面積などの細孔構造が異なる活性コークスや活性炭，塩化ビニルを炭化して得たものや廃木材を炭化・賦活して得たもの，ならびに複数の無機系薬剤のT₄CDD吸着除去性能を速度論の観点から調べた．さらに，無機系薬剤の中で一番高いT₄CDD吸着除去性能を示した活性白土を実機のバグフィルタ上流に吹き込み，そのときのダイオキシン類除去性能を確認した．また，未燃炭素含有量が異なる溶融飛灰や焼却飛灰を用いて，未燃炭素のT₄CDD吸着除去性能も調べた．

第4章では，固定床の小型活性炭吸着塔に都市ごみ焼却炉排ガスを通気し，実ガスレベルでダイオキシン類吸着除去性能に対する通ガス時間や活性炭充填量の影響を調べた．

第5章では，第2章と第4章の結果を基に，活性炭とダイオキシン類の吸着平衡関係を求め，活性炭へのダイオキシン類吸着モデルを提示し，バグフィルタ上流に活性炭を吹き込む方法や移動層式活性炭吸着塔でのダイオキシン類吸着除去性能を定量的に推定した．

第6章では，排ガス中ダイオキシン類の吸着除去に用いた活性炭の再生方法を検討するため，排ガスに曝した活性炭を窒素雰囲気中で加熱したときの吸着物質の脱離・分解挙動，および加熱処理後の活性炭を再び排ガスに曝したときの吸着除去性能の変化について調べた．

第7章では，本研究を総括し，吸着プロセスによる廃棄物焼却排ガス中のダイオキシン類除去に対する課題と展望について述べた．

第2章 活性炭のダイオキシン吸着除去性能に関する研究

2.1 緒言

活性炭へのダイオキシン類吸着現象では，ダイオキシン類の活性炭表面への拡散や活性炭粒内での拡散，ならびに活性炭とダイオキシン類の吸着平衡関係が重要な因子となる．しかし，活性炭のダイオキシン類吸着特性に関する報告は少なく，活性コークスや活性炭のクロロベンゼン吸着破過曲線がガス温度や水分濃度などの影響に対して報告されている程度であり^{27),28),29)}，またダイオキシン類の物質移動に関する実験例はない．

本章では，活性炭のダイオキシン類吸着除去性能の支配因子を把握することを目的に，毒性のない1,2,3,4-テトラクロロジベンゾパラジオキシン(本章では，T₄CDDとして略記)を用いて，通ガス時間，活性炭使用量，入口T₄CDD濃度，ガス温度，空塔速度および活性炭粒径が，またクロロベンゼン，二酸化硫黄(本章では，SO₂として略記)や塩化水素(本章では，HClとして略記)の共存ガスが，活性炭によるT₄CDD吸着除去に与える影響を速度論の観点から調べた．これらの調査は，固定床流通系において，各種条件で活性炭に吸着されたT₄CDD量を測定する方法によりおこなった．

2.2 実験

2.2.1 試料

T₄CDDには，WELLINGTON社製のT₄CDD濃度50 μg/mlのノナン溶液をトルエン希釈したものを用いた．トルエン溶液のT₄CDD濃度は通常600ng/mlであるが，入口T₄CDD濃度の影響を調べた実験では，希釈率を変えて対応した．また，クロロベンゼン共存の影響を調べた実験では，T₄CDDと1,2,3-トリクロロベンゼン(本章では，T₃CBzとして略記)を溶かしたトルエン溶液を用いた．このトルエン溶液のT₃CBz濃度は6.0mg/mlである．ここで，T₃CBzには東京化成工業株式会社製の純度99%以上の試薬を，トルエンには市販されている純度99%以上の試薬を，SO₂とHClには窒素ベースの混合ガスをそれぞれ用いた．

使用した活性炭の性状をTable 2-1およびTable 2-2に示す．

AC1は第一燃料工業株式会社製No.28，AC2とAC4は株式会社荏原製作所製AG-400X，AC3は第一燃料工業株式会社製No.184であり，いずれの活性炭も石炭系である．AC1は篩で0.090～0.105mm(AC11)，0.177～0.210mm(AC12)，0.350～0.420mm(AC13)，0.500～0.600mm(AC14)および1.19～2.38mm(AC15)にそれぞれ分級した．AC2は篩で1.19～

2.38mm(AC21)に分級したものと外径3～5mm ,長さ3～7mmの円柱成型品(AC22)の2種類である．AC3は篩で1.19～2.38mm(AC31)と6.2～7.0mm(AC32)に分級した．AC4は篩で1.19～2.38mm(AC41)に分級したもののみである．

Table 2-1の有効粒子径 d 値は，0.600mm以下の活性炭については篩の開き目の平均値を採用し，1.19mm以上の活性炭については充填層にガスを流したときに生じる差圧から求めたものである．また成型活性炭については，活性炭の体積と表面積の比から算出した径である．粒子密度 ρ_s 値は活性炭粒子の密度，粒子外表面積 A 値は単位充填容積当たりの面積である．これらの値の算出方法をAppendixに示す．充填密度 ρ 値は吸着実験に使用した吸着管に充填したときの値である．BET比表面積，Langmuir比表面積，およびメソ孔を表現した細孔径2～50nmの範囲に対するBJH比表面積と細孔容積は，マイクロメリテックス社製の高速比表面積/細孔分布測定装置アサップ2000を用いて，窒素ガス吸着法

Table 2-1 Characteristics of each activated carbon made from coal (1)

Activated carbon No.	Sample No.	Remark	Valid particle diameter (= d) [mm]	Diameter range [mm]	Packing density (= ρ) [kg/m ³]	Particle density (= ρ_s) [kg/m ³]	Particle surface area (= A) [m ² /m ³]	Void (= ϵ) [-]
AC1	AC11	Crushed	0.10	0.090-0.105	550	840	40,000	0.34
	AC12	Crushed	0.19	0.177-0.210	550	810	21,000	0.32
	AC13	Crushed	0.39	0.350-0.420	510	760	10,000	0.33
	AC14	Crushed	0.55	0.500-0.600	520	820	6,900	0.37
	AC15	Crushed	1.6	1.19-2.38	430	850	1,900	0.49
AC2	AC21	Crushed	1.7	1.19-2.38	410	820	1,800	0.50
	AC22	Pellet	4.3	3-5, L 3-7	490	770	890	0.36
AC3	AC31	Crushed	1.6	1.19-2.38	420	830	1,900	0.50
	AC32	Crushed	6.8	6.2-7.0	410	770	470	0.47
AC4	AC41	Crushed	1.6	1.19-2.38	500	980	1,900	0.49

Table 2-2 Characteristics of each activated carbon made from coal (2)

Activated carbon No.	Ash content [%]	BET surface area [m ² /g]	Langmuir surface area [m ² /g]	BJH surface area for pores of 2-50nm in diameter [m ² /g]	Pore volume for pores of 2-50nm in diameter [cm ³ /g]
AC1	11.5	909	1,164	246	0.285
AC2	7.5	1,116	1,442	311	0.213
AC3	9.1	772	987	181	0.208
AC4	5.9	888	1,138	269	0.176

T₃CBz, SO₂およびHCl共存の影響を調べた実験では, 事前にT₃CBz, SO₂やHClを吸着した活性炭をそれぞれ調整した. これらの調整条件をTable 2-3に示す.

実験装置の概略図をFig.2-1に、実験条件をTable 2-4およびTable 2-5に示す。

活性炭の使用量は、後述する活性炭使用量とT₄CDD吸着除去率の関係を調べた実験から、T₄CDD吸着除去率が主として80%以下になる条件、すなわちd値が1.7mm以下の活性炭に

Purpose	T ₃ CBz adsorption	SO ₂ adsorption	HCl adsorption
Gas temperature [°C]	150	150	150
Space velocity [h ⁻¹]	540,000	2,700	2,700
Pretreatment time [h]	25	21	50
Gas concentration (N ₂ balance)			
H ₂ O [%•wet]	20	20	20
O ₂ [%•dry]	21	16	16
T ₃ CBz [mg/m ³ _N •dry]	1.7	-	-
SO ₂ [ppm•dry]	-	9,550	-
HCl [ppm•dry]	-	-	12,500
Toluene [mg/m ³ _N •dry]	240	-	-
Absorbed amount [mg/g]	7.0 (T ₃ CBz)	160 (SO ₂)	29 (HCl)

The diagram illustrates the experimental setup for the adsorption of SO_2 and HCl . The process begins with Air entering a Humidity tube, which is submerged in a Water bath. The air then passes through an Evaporation tube, where T_4CDD (+ T_3CBz) in toluene is added. The mixture then flows through an Adsorption column, which is also within the Thermostat. The final output goes through a Drain tank, a Pump, and a Hydraulic accumulator.

33

Table 2-4 Gas conditions for the experiment (1)

Gas conditions		Case 1			Case 2				
Sample No.		AC15			AC15	AC31		AC41	
Gas temperature	[]	150			200	150	170	150	170
Gas flow rate	[m ³ _N /h• wet]	0.60			0.60				
Superficial gas velocity in a column	[m/s]	8.8			9.9	8.8	9.2	8.8	9.3
Activated carbon weight	[g]	0.10-0.60			0.10-0.30				
Adsorption time	[h]	2-16			2-16	3	3	2-16	3
Reynolds number	[-]	500			460	500	480	500	480
Gas concentration (N ₂ balance)									
H ₂ O	[%• wet]	20			20				
O ₂	[%• dry]	21			21				
T ₄ CDD	[ng/m ³ _N • dry]	32	170	1,200	170-180				
Nonane	[mg/m ³ _N • dry]	0.46	2.4	17	2.4-2.6				
Toluene	[mg/m ³ _N • dry]	230-240			240-260				
T ₃ CBz	[mg/m ³ _N • dry]	-			-				
SO ₂	[ppm• dry]	-			-				
HCl	[ppm• dry]	-			-				

- : Non-addition.

Table 2-5 Gas conditions for the experiment (2)

Gas conditions	Case 3				Case 4			Case 5
Sample No.	AC15				AC11-14	AC21	AC32	AC15
Gas temperature []	150				150	170	170	150
Gas flow rate [$\text{m}^3_{\text{N}}/\text{h} \cdot \text{wet}$]	0.30	1.2	0.60	1.2	0.50-0.51	0.60	1.2	0.60
Superficial gas velocity in a column [m/s]	4.4	18	0.80	1.6	7.4-7.5	9.2	1.6	8.8
Activated carbon weight [g]	0.05-0.30		2.0-3.0		0.01-0.04	0.10-0.20	3.0	0.08-0.20
Adsorption time [h]	2-16		3		3	3	3	3-16
Reynolds number [-]	250	1,000	110	230	26-150	500	360	500
Gas concentration (N_2 balance)								
H_2O [%·wet]	20				20			20
O_2 [%·dry]	21				21			21 19 19
T_4CDD [$\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}} \cdot \text{dry}$]	170-190		190	83	200-220	170	87	160-180
Nonane [$\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N}} \cdot \text{dry}$]	2.5	2.7	2.7	1.2	3.0	2.5	1.3	2.3-2.6
Toluene [$\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N}} \cdot \text{dry}$]	250	270	270	120	300	250	120	230-260
T_3CBz [$\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N}} \cdot \text{dry}$]	-				-			1,700 - -
SO_2 [ppm·dry]	-				-			- 51 -
HCl [ppm·dry]	-				-			- - 55

- : Non-addition.

ついては0.01～0.60g充填し，それ以上の活性炭(AC22およびAC32)については，2.0～3.0g充填して実験をおこなった．また， T_3CBz ， SO_2 およびHCl共存の影響を調べた実験では，前処理した活性炭を用いて， T_3CBz ， SO_2 ，またはHCl存在雰囲気での T_4CDD 吸着実験をおこなった．なお，HCl共存の影響を調べた実験では，前処理を施していない(HClを吸着していない)活性炭も用いた．

実験は，活性炭を充填したステンレス製吸着管に，水分と T_4CDD を含む模擬ガスを通気し，活性炭に吸着された T_4CDD 量を測定する方法によりおこなった．模擬ガスの水分は，空気を水温60℃に保った加湿管に通して調整した． T_4CDD は， T_4CDD 蒸発管にトルエン溶液をマイクロフィーダで注入する方法で加湿空気に混合した．また， SO_2 やHCl共存の影響を調べた実験では，加湿空気に SO_2 もしくはHClを混合した．模擬ガス流量は装置後流の流量計により制御した．吸着管のガス温度は，排ガス中のダイオキシン類を吸着除去する条件を想定して150～200℃とし， T_4CDD 蒸発管の温度は吸着管と同じ温度に設定した．なお， d 値が1.7mm以下の活性炭に対しては内径6.1mm，長さ60mmの吸着管を，それ以上の活性炭(AC22およびAC32)に対しては内径20.7mm，長さ70mmの吸着管をそれぞれ用いた．

T_4CDD 注入から所定時間経過後に吸着管から活性炭を取り出し， T_4CDD 吸着量を分析した． T_4CDD の分析は1997年旧厚生省発行の「廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定分析マニュアル」に準拠して，活性炭をソックスレ抽出した後，内部標準物質を加え，それを濃縮，精製し，株式会社島津製作所製の四重極型ガスクロマトグラフ質量分析計GCMS-QP1000EXにより分析した．なお，ソックスレ抽出は32時間以上おこない，内部標準物質には ^{13}C から成る T_4CDD を用いた．

2.3 実験結果および考察

2.3.1 T_4CDD 吸着除去率

活性炭の T_4CDD 吸着量と T_4CDD 注入量から，Eq.(2-1)により T_4CDD 吸着除去率 x 値を算出した．活性炭使用量と T_4CDD 吸着除去率の関係をFig.2-2に示す．

$$x = 100 \frac{Gq}{I} \quad (2-1)$$

T_4CDD 吸着除去率は活性炭使用量0.60gでほぼ100%であった．また，150℃以上に加熱した配管や反応管には， T_4CDD は吸着しなかった．これらの結果は T_4CDD の分析操作，

すなわち抽出，濃縮，精製，ガスクロマトグラフ質量分析に問題がないこと，注入したT₄CDDが他のダイオキシン類に変化しないことや活性炭からT₄CDD生成がないことを示唆している．Fig.2-2の結果に基づいて，本実験は実験結果の評価が可能な条件として，T₄CDD吸着除去率が主として80%以下になる条件でおこなった．

通ガス時間とT₄CDD吸着量の関係をFig.2-3に示す．T₄CDD吸着量は通ガス時間に比例して増加し，またガス温度の高い方がT₄CDD吸着除去率は高い．これは後述するように，活性炭へのT₄CDD吸着が活性炭のT₄CDD吸着量の影響を受けることなく進行しているからであり，このような吸着初期の段階では，平衡論よりも速度論の方が重要であることを意味している．

T₄CDD吸着量およびT₄CDD吸着除去率に対する，入口T₄CDD濃度の影響をFig.2-4に示す．T₄CDD吸着量は入口T₄CDD濃度に比例して増加し，T₄CDD吸着除去率は入口T₄CDD濃度によらず一定の値を示した．また，本図から明らかなように，T₄CDD吸着量が46 μg/gであってもT₄CDD吸着除去率は変わらない．

Fig.2-5に，空塔速度とT₄CDD吸着除去率の関係を活性炭充填容積V値とガス流量F値との比，いわゆる空塔滞留時間に対して示す．「V/F」値が同じであれば，空塔速度が大きいほどT₄CDD吸着除去率は高い．これは活性炭へのT₄CDD吸着がガス流れの状態，すなわち境膜物質移動の影響を受けていることを意味している．また，活性炭粒径が小さい方

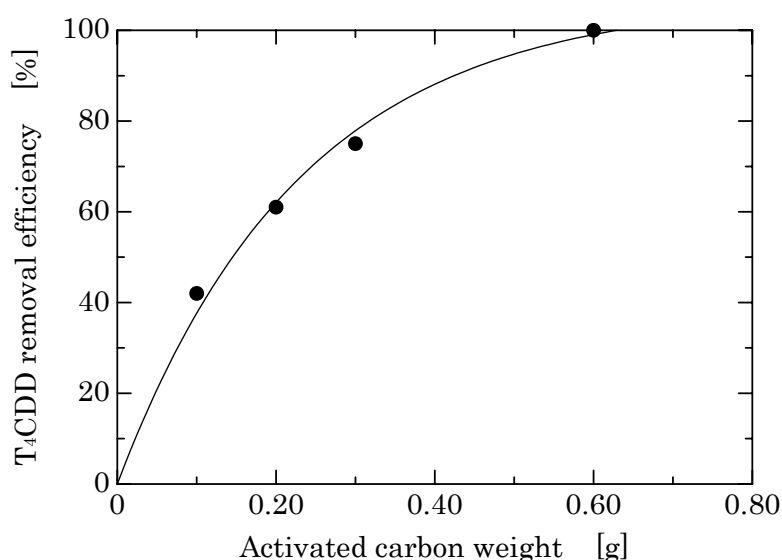


Fig.2-2 Relation between activated carbon weight and T₄CDD removal efficiency

； Gas condition: Case 1, Adsorption time: 4h, T₄CDD: 170 ng/m³N·dry

がT₄CDD吸着除去率は高い。

T₃CBz, SO₂およびHCl共存がT₄CDD吸着除去性能に及ぼす影響をFig.2-6に示す。活性炭にあらかじめT₃CBzを含ませたもので、しかも気相にT₃CBzが共存しても、T₃CBzが存在しない系でのT₄CDD吸着除去率とほとんど同じである。SO₂もT₃CBzと同様に、活性炭

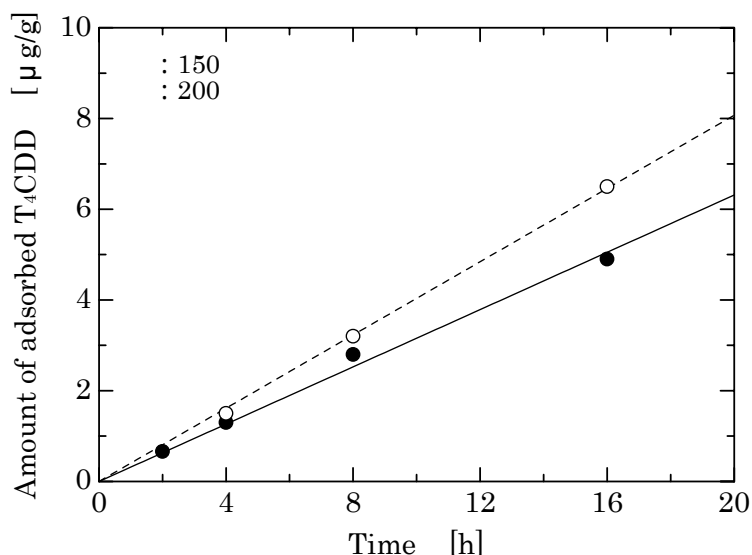


Fig.2-3 Amount of T₄CDD adsorbed to difference of gas temperature

; Gas condition:Case 2, Sample No.:AC15, Activated carbon weight:0.10g

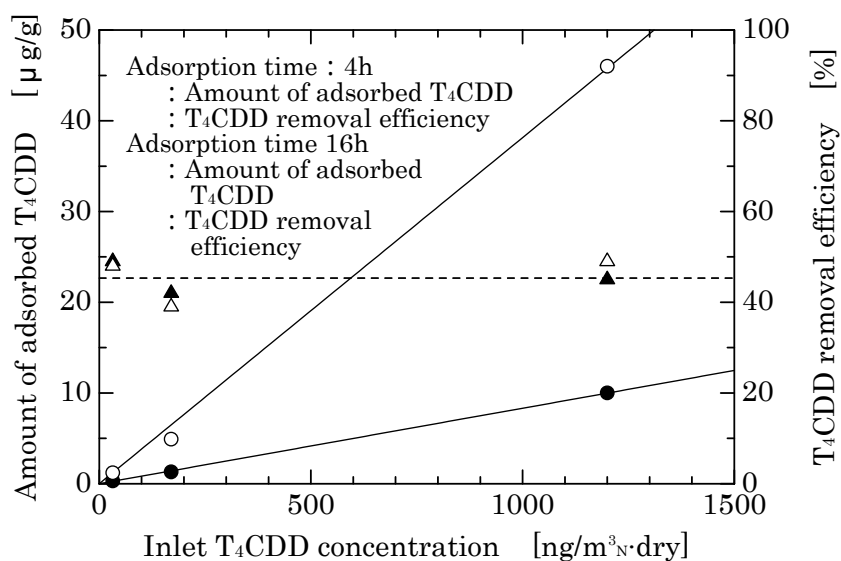


Fig.2-4 Effect of inlet T₄CDD concentration on amount of adsorbed T₄CDD and

T₄CDD removal efficiency; Gas condition:Case 1, Activated carbon weight:0.10g

のT₄CDD吸着除去性能にはほとんど影響を与えない。しかし、HClが共存した状態では、T₄CDD吸着除去率は他に比べて高い。この現象はわずかなHClの吸着でも現れるようで、すなわち気相にHClが存在するだけでも現れる。このようなHClの効果は後述するように、T₄CDDの吸着除去には活性炭表面の化学的性質が関係することを意味している。なお、ガス温度150℃では、T₃CBzを吸着した活性炭からT₄CDDは生成しないことが確認できている³⁰⁾。

2.3.2 活性炭のT₄CDD吸着速度式

一般に、活性炭へのT₄CDD吸着は下記の過程で進行する。

過程1：気相中T₄CDDの活性炭表面への拡散

過程2：活性炭表面に達したT₄CDDの活性炭粒内への拡散

活性炭粒子の周囲に形成したガス境膜におけるT₄CDDの拡散速度は、次式で表すことができる。

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_F A (C - C_S) \quad (2-2)$$

ガス境膜を移動したT₄CDDが活性炭粒内を拡散する速度は、線形推進力近似を用いて活性炭内部の平均化した仮想T₄CDD濃度C_E値を考えると、Eq.(2-3)のように表現できる³¹⁾。

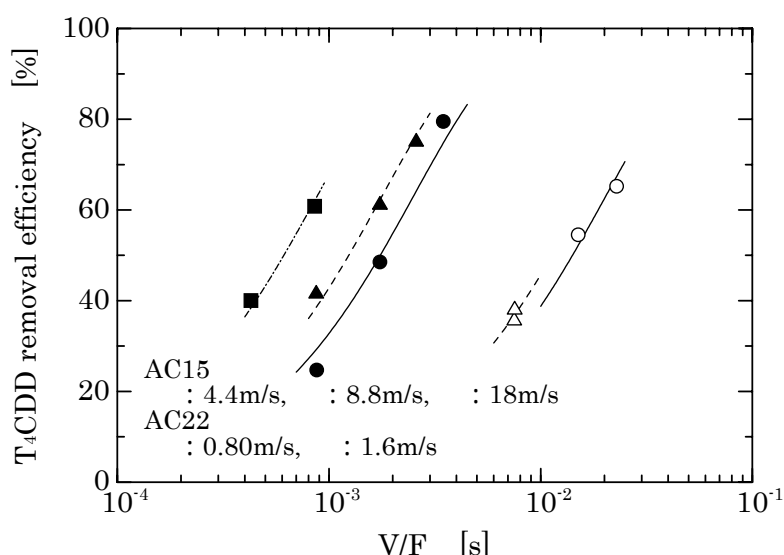


Fig.2-5 Effect of superficial gas velocity in a column on T₄CDD removal efficiency

； Gas condition: Case 3, Adsorption time: 4h(AC15)・3h(AC22)

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_s A (C_s - C_E) \quad (2-3)$$

ガス境膜を移動したT₄CDDがすべて活性炭粒内へ拡散するとき，Eq.(2-2)とEq.(2-3)からEq.(2-4)およびEq.(2-5)を得ることができる．

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k A (C - C_E) \quad (2-4)$$

$$k^{-1} = k_F^{-1} + (k_s)^{-1} \quad (2-5)$$

一方，活性炭層におけるT₄CDDの物質収支について，微少区間 z ではEq.(2-6)に示すように，気相中のT₄CDD減少量と活性炭中のT₄CDD増加量は等しい．

$$u \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (2-6)$$

活性炭固定床全域における事象は z での事象の和として表すことができる．また，T₄CDD吸着量がT₄CDD吸着速度に影響を与えない程少ない場合，Eq.(2-4)の C_E 値はゼロとして扱うことができる．このとき，通ガス時間ばかりでなく，固定床全域においても総括物質移動係数 k 値は等しいとして扱えるので，Eq.(2-4)とEq.(2-6)は積分可能となり，Eq.(2-7)を得ることができる．

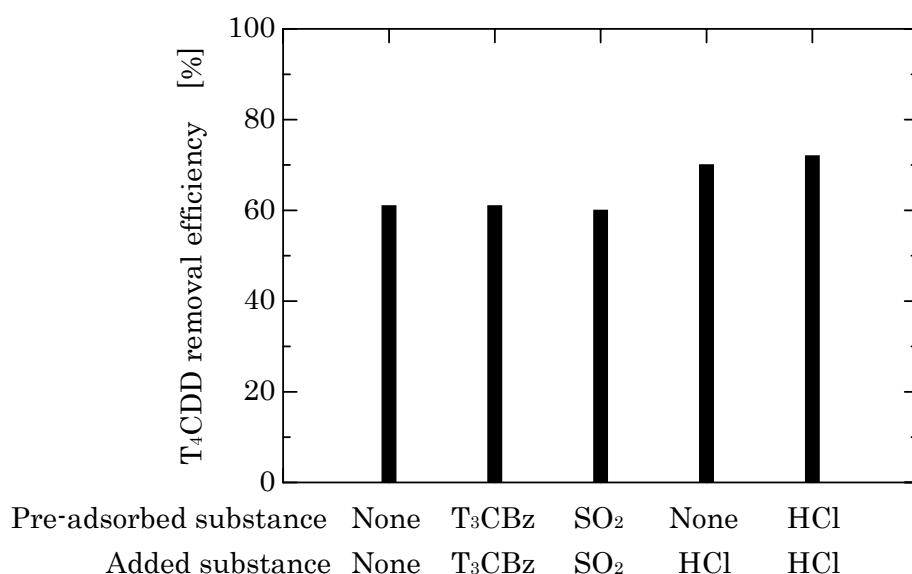


Fig.2-6 Influence of T₃CBz, SO₂ and HCl on T₄CDD removal efficiency

； Gas condition: Case 5, Activated carbon weight: 0.20g, Adsorption time: 4h

$$-\ln \frac{C_O}{C_I} = -\ln \left(1 - \frac{x}{100} \right) = k A \frac{V}{F} \quad (2-7)$$

2.3.3 通ガス時間，活性炭使用量および入口T₄CDD濃度とT₄CDD吸着除去性能の関係

Eq.(2-7)を用いて，活性炭使用量とT₄CDD吸着除去率の関係を整理した．結果をFig.2-7に示す．本図には，通ガス時間や入口T₄CDD濃度が異なる実験結果も併せて示す．

「 $A V / F$ 」と「 $-\ln(1 - x)$ 」は比例関係にあるため，これらの実験結果はEq.(2-7)により説明できる．また，Fig.2-3やFig.2-4のT₄CDD吸着除去率が通ガス時間に依存せず一定である結果や，Fig.2-4のT₄CDD吸着除去率が入口T₄CDD濃度に依存しない結果も，Eq.(2-7)で説明できる．このように，活性炭使用量，通ガス時間および入口T₄CDD濃度の影響がEq.(2-7)で整理できることは，本実験の範囲内ではT₄CDD吸着量は平衡吸着量に比べて極めて少なく，T₄CDD吸着速度がその吸着量に影響されないことを意味している．

2.3.4 T₄CDD吸着除去性能に対する空塔速度の影響

Petrovic and Thodos (1968)は充填層における境膜物質移動係数 k_f 値についてEq.(2-8)を提案している³²⁾．ここで，Eq.(2-8)のSc数はEq.(2-9)から，Eq.(2-9)の D_A 値はEq.(2-10)³³⁾からそれぞれ算出できる．

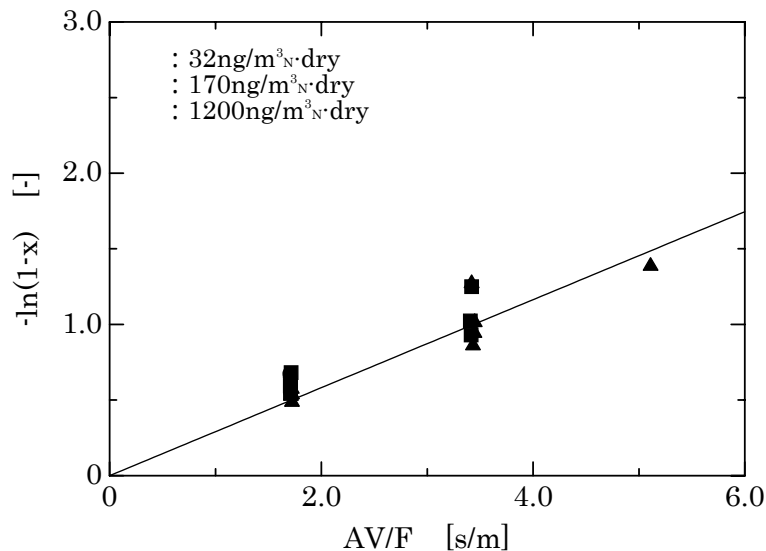


Fig.2-7 Relation between $A V / F$ and $-\ln(1 - x)$; Gas condition: Case 1

$$k_F = 0.357 \frac{u}{Sc^{2/3} Re^{0.359}} \quad (3 < Re < 900) \quad (2-8)$$

$$Sc = \frac{\mu_G}{\rho_G D_A} \quad (2-9)$$

$$D_A = \frac{0.044 T^{1.5} \sqrt{\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j}}}{P(V_i^{1/3} + V_j^{1/3})^2} \quad (2-10)$$

Eq.(2-5)とEq.(2-8)から，空塔速度 u 値を変数にするとEq.(2-11)およびEq.(2-12)を得ることができる．

$$k^{-1} = (u^{0.641})^{-1} + (k_S)^{-1} \quad (2-11)$$

$$\text{ここで, } = \frac{0.357}{Sc^{2/3}} \left(\frac{\rho_G d}{\mu_G} \right)^{-0.359} \quad (2-12)$$

Eq.(2-11)を用いて，AC15における u 値と k 値の関係を整理した．結果をFig.2-8に示す． k 値の逆数は u 値の-0.641乗と直線関係にあり，実験結果はEq.(2-11)で説明できる．

直線の勾配と切片から求めた k_F 値と粒内物質移動係数(k_S)値を k 値と併せてTable 2-6に示す． k_F 値は(k_S)値より小さく， k 値とほとんど等しい．すなわち，AC15へのT₄CDD吸着は境膜物質移動律速である．またEq.(2-8)から，ガス温度150 の水分20%空気におけるT₄CDDの分子拡散係数 D_A 値は $1.2 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$ と算出できる．

AC22について，同様の方法で求めた k 値， k_F 値および(k_S)値，ならびに d 値の違い

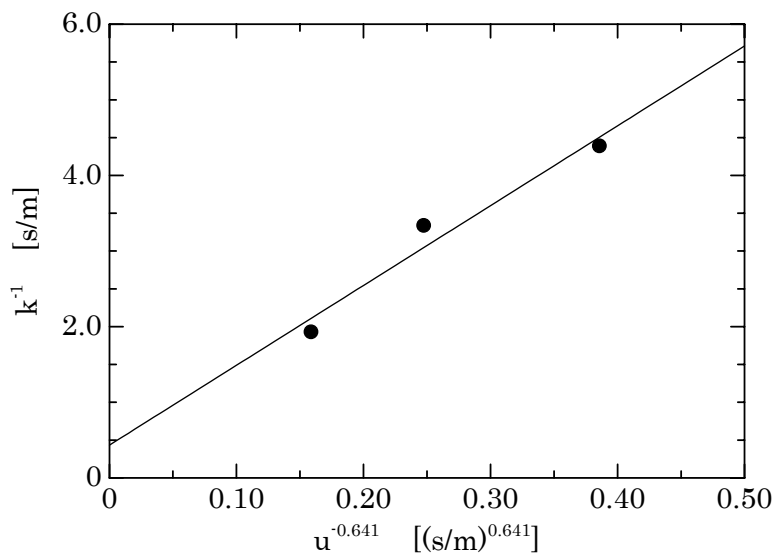


Fig.2-8 Relation between u and k ; Gas condition:Case 3, Sample No.:AC15

やEq.(2-10)に示す D_A 値の温度依存性を考慮してEq.(2-8)から算出した k_F 値をTable 2-6に示す。算出した k_F 値は実験値とよく一致する。また、AC22はAC15と違って、 k_F 値が(k_S)値と同程度であり、境膜物質移動と粒内物質移動が拮抗した状態にある。

2.3.5 T₄CDD吸着除去性能に対するガス温度の影響

ガス温度の影響を調べた実験において、Eq.(2-7)から求めた k 値、Eq.(2-10)に示す D_A 値の温度依存性を考慮してEq.(2-8)から算出した k_F 値、ならびにEq.(2-5)から算出した(k_S)値をTable 2-7に示す。

AC15、AC31およびAC41ともガス温度の高い方が(k_S)値は大きい。 k_F 値もガス温度が高いほど大きくなる。したがって、T₄CDD吸着量が平衡吸着量に比べて極めて少なく、T₄CDD吸着速度がその吸着量に影響されない範囲では、ガス温度が高いほどT₄CDD吸着除去性能は高くなる。

2.3.6 T₄CDD吸着除去性能に対する活性炭粒径の影響

活性炭粒径の影響を調べた実験において、前節と同様にして算出した k 値、 k_F 値およ

Table 2-6 T₄CDD removal efficiency to difference of superficial gas in a column

Gas condition		Case 3					
Sample No.		AC15			AC22		
Valid particle diameter	[mm]	1.6			4.3		
Gas temperature	[]	150			170		
Superficial gas velocity in a column	[m/s]	4.4	8.8	18	0.80	1.6	
k value	[m/s]	0.23	0.30	0.52	0.054	0.068	
k_F value	[m/s]	0.25	0.38	0.60	0.091	0.14	
(k_S) value	[m/s]	2.3	2.3	2.3	0.13	0.13	
k_F value calculated on the results of AC15	[m/s]	-	-	-	0.082	0.13	

- : Non-calculation.

Table 2-7 T₄CDD removal efficiency to difference of gas temperature

Gas condition		Case 2					
Sample No.		AC15		AC31		AC41	
Gas temperature	[]	150	200	150	170	150	170
Superficial gas velocity in a column	[m/s]	8.8	9.9	8.8	9.2	8.8	9.3
k value	[m/s]	0.30	0.41	0.33	0.36	0.34	0.38
k_F value	[m/s]	0.38	0.43	0.38	0.40	0.38	0.40
(k_S) value	[m/s]	2.3	8.9	2.2	3.9	2.7	5.9

び(k_s)値をTable 2-8に示す .

AC1の場合 ,d 値が0.39mm以下では(k_s)値はd 値に関係なくほとんど同じであるが , 0.55mm以上では , d 値が大きいほど(k_s)値は大きくなる . 一方 , AC2やAC3ではd 値が大きいと(k_s)値は小さい . d 値が0.39mm以下の活性炭で(k_s)値がd 値に関係なく一定であることは , 活性炭表面から中心に向かっての吸着密度勾配がd 値によらず同じであることを意味している . 一方 , d 値が0.55mm以上の活性炭で(k_s)値が異なるのは , 活性炭の外観形状の違いによるものとする .

Fig.2-9に , AC12 , AC15 , AC21 , AC22 , AC31およびAC32の写真を示す .

d 値が1.6 ~ 1.7mmのAC15 , AC21およびAC31は破砕品であるため , 突起が多く表面は粗い . それらに対し , AC12はAC15を微細化したものであるため , AC15よりも丸みを呈しており , AC22は成型品であるため , 表面は滑らかであり , またAC32は破砕品であるが , 原料の形状が残っており , 表面はAC31よりも滑らかである . すなわち , 表面が滑らかな活性炭ほど , (k_s)値が小さい傾向にある . この傾向は , 粒内物質移動に対する表面粗度の影響として理解できる .

粒内物質移動は活性炭表面からの拡散であるため , A 値が等しくても活性炭表面が粗い粒子の方が , 粒内物質移動に寄与する面積は大きくなる . 表面の粗さを考慮すると , 粒内の拡散速度に寄与する粒子面積 A' 値はEq.(2-13)のように表すことができる . また , Eq.(2-13)を考慮すると , Eq.(2-5)はEq.(2-14)およびEq.(2-15)のように表現できる . 表面が滑らかな粒子では粗さ係数 値は1に近く , 粗い粒子では 値は1より大きくなる .

$$A' = A \quad (2-13)$$

$$(k A)^{-1} = (k_F A)^{-1} + (k_s' A)^{-1} \quad (2-14)$$

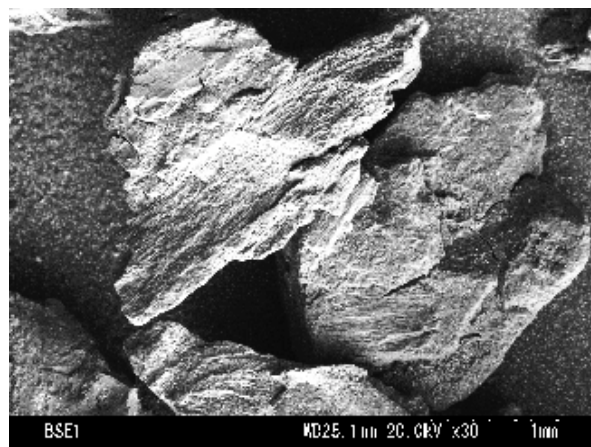
$$\text{ここで , } k_s = k_s' \quad (2-15)$$

Table 2-8 T₄CDD removal efficiency to difference of valid particle diameter of activated carbon

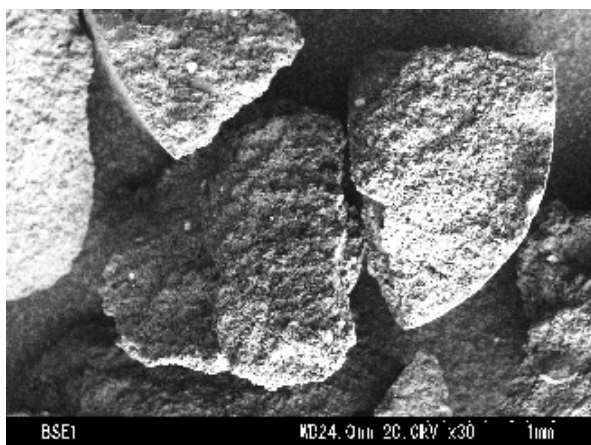
Gas condition		Case 4									
Sample No.		AC11	AC12	AC13	AC14	AC15	AC21	AC22		AC31	AC32
Valid particle diameter	[mm]	0.10	0.20	0.39	0.55	1.6	1.7	4.3	4.3	1.6	6.8
Gas temperature	[]	150					170			170	
Superficial gas velocity in a column	[m/s]	7.5	7.4	7.5	7.5	8.8	9.2	0.80	1.6	9.2	1.6
k value	[m/s]	0.52	0.49	0.42	0.43	0.30	0.34	0.054	0.068	0.36	0.074
k _F value	[m/s]	1.4	1.1	0.86	0.67	0.38	0.39	0.091	0.14	0.40	0.082
(k _s) value	[m/s]	0.86	0.86	0.84	1.2	2.3	2.4	0.13	0.13	3.9	0.72



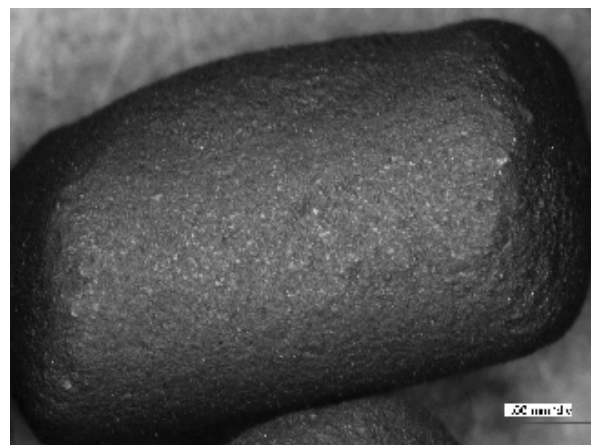
i) AC12



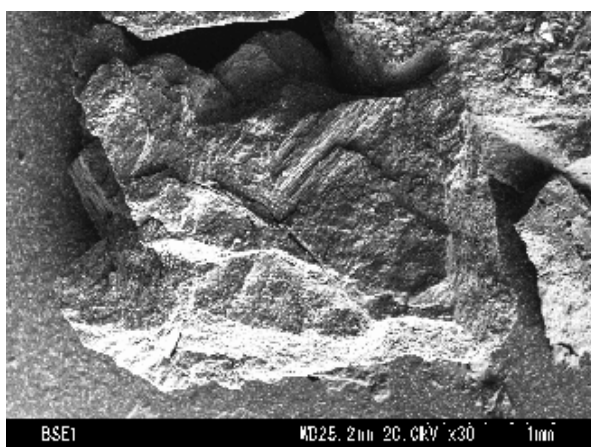
ii) AC15



iii) AC21



iv) AC22



v) AC31



vi) AC32

Fig.2-9 Photographs of activated carbon

2.3.7 T₄CDD吸着除去性能に対する共存ガスの影響

共存ガスの影響を調べた実験において，Eq.(2-7)より求めた k 値をTable 2-9に示す．

T₃CBzやSO₂共存における k 値は，共存ガスがないときの k 値と等しい．すなわち，活性炭のT₄CDD吸着除去性能は，気相にT₃CBzやSO₂が存在しても，それらの影響を受けないことを意味している．しかし，HCl共存における k 値は他の条件に比べて1.3倍高い．T₄CDDがガス境膜を移動する速度はHClの存在によって変わらないため，HClの効果は活性炭粒内の拡散速度への効果である．HClは活性炭の表面酸素官能基に塩素原子を露出する形で吸着され，このとき表面酸素官能基は疎水性の官能基に変化し，この結果，T₄CDDが活性炭粒内へ拡散しやすくなり，粒内の拡散係数が大きくなったものと推測する．

2.4 結言

固定床流通系において，活性炭のT₄CDD吸着除去性能の支配因子を速度論の観点から調べ，T₄CDD吸着量が平衡吸着量に比べて極めて少なく，T₄CDD吸着速度がその吸着量に影響されない範囲において，以下の点を明らかにした．

活性炭のT₄CDD吸着除去性能に対する，通ガス時間，活性炭使用量，入口T₄CDD濃度，ガス温度，空塔速度および活性炭粒径の影響をガス境膜と粒内の物質移動モデルにより説明した．

活性炭のT₄CDD吸着除去性能は気相中のT₄CDD濃度に依存しない．また，ガス温度150～200℃における k_F 値および(k_S)値は，ガス温度が高いほど大きくなる．活性炭へのT₄CDD吸着における境膜物質移動は充填層の通気抵抗から算出される d 値で整理できる．また，粒内物質移動については活性炭表面の粗さに影響され， d 値が等しくても活性炭表面が粗い粒子の方が大きくなる．

活性炭のT₄CDD吸着除去性能は，T₃CBzやSO₂が気相に共存しても影響を受けないが，HClが気相に共存すると吸着除去性能は向上する．

Table 2-9 k value with or without T₃CBz, SO₂ or HCl

Gas condition	Case 5				
Gas temperature [℃]	150				
Pre-adsorbed substance	None	T ₃ CBz	SO ₂	None	HCl
Added substance	None	T ₃ CBz	SO ₂	HCl	HCl
k value [m/s]	0.30	0.31	0.32	0.39	0.40

Appendix

活性炭の d 値, s 値, A 値, および活性炭充填層の空隙率 値の算出方法について述べる.

AC15, AC21, AC31およびAC41の場合, まずT₄CDD吸着実験に使用した内径6.1mm, 長さ60mmの吸着管に, 直径1.0mm, 1.6mm, 2.0mmおよび2.4mmの4種類の球状物をそれぞれ充填した状態で空気を流し, 各径におけるRe数と吸着管前後に生じる差圧の関係を求めた. 次に, 実験に使用した活性炭を吸着管に充填し, 同様にして, Re数と吸着管前後に生じる差圧の関係を調べ, この関係が先に求めた各径におけるRe数と差圧の関係と一致する粒子径を活性炭の d 値とした. 値はこのようにして求めた d 値とEq.(2-16)から算出し³⁴⁾, s 値はEq.(2-17)から, A 値はEq.(2-18)からそれぞれ求めた. また, AC11, AC12, AC13およびAC14については, 篩の開き目の平均値から算出した d 値を用いて, 上記と同様の方法で 値, s 値および A 値を求めた.

AC32については, 内径107mm, 長さ120mmの吸着管と直径5.0mm, 6.0mm, 7.0mm, 8.0mmおよび9.0mmの5種類の球状物を用いて, 前述した方法により d 値を算出した. 次に, 内径20.7mm, 長さ70mmの吸着管にAC32を充填した状態で空気を流したときに生じる差圧と, 算出した d 値から, Eq.(2-16)を用いて 値を算出した. s 値および A 値は, Eq.(2-17)とEq.(2-18)からそれぞれ求めた.

AC22については, d 値をEq.(2-19)から, s 値および 値をEq.(2-17)から, A 値をEq.(2-18)からそれぞれ求めた.

$$\frac{P}{z} = \frac{150(1-s)^2 \mu_G u}{d^2} + \frac{1.75(1-s) \rho_G u^2}{d} \quad (2-16)$$

$$s = \frac{G_p}{1 - V_p} \quad (2-17)$$

$$A = \frac{6}{s d} \quad (2-18)$$

$$d = \frac{6 V_p}{A_p} \quad (2-19)$$

第3章 各種吸着剤のダイオキシン吸着除去性能に関する研究

3.1 緒言

吸着剤を用いたダイオキシン類吸着除去技術では、安価で、かつダイオキシン類吸着除去性能の高い吸着剤を採用する必要がある。一方、活性コークスや活性炭などの炭素系吸着剤は可燃物であり、これに関連して、新品活性炭は空気雰囲気中で断熱状態に保たれると、200℃以下でも緩慢な酸化発熱反応により蓄熱して着火し³⁵⁾、また炭素の着火温度は金属が混ざると低下する³⁶⁾という現象が報告されている。そのため、バグフィルタ上流に活性炭を吹き込む場合、着火対策としてバグフィルタから捕集灰を早期排出する方法や、捕集灰貯留槽内を窒素パージする方法が採用されている。

このような背景において、活性炭よりも安価な活性コークス¹⁹⁾や、不燃性の人工ゼオライト²⁰⁾を用いたダイオキシン類吸着除去実験が、実ガスレベルでおこなわれている。また、飛灰中に存在する未燃炭素もダイオキシン類を吸着することが確認されており¹¹⁾、未燃炭素の有無は集じん装置でのダイオキシン類除去性能に影響を与えるとされている。

本章では、固定床流通系において、BET比表面積などの細孔構造が異なる活性コークスや活性炭、塩化ビニルを炭化して得たものや廃木材を炭化・賦活して得たもの、ならびに複数の無機系薬剤の1,2,3,4-テトラクロロジベンゾパラジオキシン(本章では、T₄CDDとして略記)吸着除去性能を速度論の観点から調べた。また、未燃炭素含有量が異なる熔融飛灰や焼却飛灰を用いて、未燃炭素のT₄CDD吸着除去性能も調べた。さらに、無機系薬剤の中で一番高いT₄CDD吸着除去性能を示した活性白土を実機のバグフィルタ上流に吹き込み、そのときのダイオキシン類除去性能を確認した。

3.2 T₄CDD吸着実験

3.2.1 試料

T₄CDDには、WELLINGTON社製のT₄CDD濃度50 µg/mlのノナン溶液を純度99%以上のトルエンで希釈し、T₄CDD濃度が600ng/mlとなるものを用いた。

使用した吸着剤の性状をTable 3-1およびTable 3-2に示す。

評価した吸着剤は、活性コークス4種類(ACH1～ACH4)、活性炭6種類(ACA1～ACA6)、塩化ビニル炭化物1種類(MA1)、木材炭化物1種類(MA2)、無機系薬剤10種類(IA1～IA10)、熔融飛灰2種類(FA1、FA2)および焼却飛灰4種類(FA3～FA6)である。実験にはこれらの試

料を分級し、粒子径が1.19～2.38mmのものを用いた。

活性コークスは、ACH1が三菱化学株式会社製ダイヤホープZS，ACH2がラインブラウン社製リグナイトコーク，ACH3が第一燃料工業株式会社製No.79A，ACH4が第一燃料工

Table 3-1 Characteristics of each adsorbent (1)

Sample No.	Remark	Valid particle diameter (= d) [mm]	Packing density (=) [kg/m ³]	Particle density (= ρ_s) [kg/m ³]	Particle surface area (= A) [m ² /m ³]	Void (=) [-]	Ash content [%]
Activated charcoals							
ACH1	Made from coal	1.7	610	1,200	1,700	0.51	13.0
ACH2	Made from coal	1.6	510	1,000	2,000	0.49	8.6
ACH3	Made from coal	1.6	550	1,100	1,900	0.49	8.3
ACH4	Made from coal	1.8	470	980	1,600	0.52	10.0
Activated carbons							
ACA1	Made from coal	1.5	500	960	2,100	0.48	4.3
ACA2*	Made from coal	1.6	420	830	1,900	0.50	9.1
ACA3*	Made from coal	1.6	500	980	1,900	0.49	5.9
ACA4*	Made from coal	1.6	430	850	1,900	0.49	11.5
ACA5	Made from coal	1.5	440	840	2,000	0.48	10.4
ACA6	Made from coconut shell	1.4	420	780	2,200	0.47	0.5
Made adsorbents							
MA1	Carbon residue made from vinyl chloride resin	1.9	270	570	1,500	0.54	44.2
MA2	Carbon residue made from building lumber	1.8	130	270	1,600	0.53	0.5
Inorganic adsorbents							
IA1	Perlite	1.2-2.4	510	-	-	-	-
IA2	Diatomaceous silica	1.4	490	900	2,400	0.46	-
IA3	JIS special grade slaked lime	1.6	870	1,700	1,900	0.49	-
IA4	Slaked lime with high specific surface area	1.6	770	1,500	1,900	0.49	-
IA5	Natural zeolite	1.6	950	1,900	1,800	0.50	-
IA6	Synthetic zeolite	1.1	770	1,400	3,100	0.45	-
IA7	Sepiolite	1.6	620	1,200	2,000	0.49	-
IA8	Bentonite	1.7	780	1,600	1,700	0.52	-
IA9	Acid clay	1.7	760	1,600	1,700	0.51	-
IA10	Activated clay	1.9	560	1,200	1,500	0.54	-
Fly ashes							
FA1	Slagging incinerator-1	1.6	1,200	2,400	1,900	0.49	-
FA2	Slagging incinerator-2	1.6	830	1,600	1,900	0.49	-
FA3	Incinerator-1	1.6	680	1,300	1,900	0.49	-
FA4	Incinerator-2	1.5	950	1,800	2,000	0.48	-
FA5	Incinerator-3	1.5	950	1,800	2,000	0.48	-
FA6	Incinerator-4	1.5	950	1,800	2,000	0.48	-

*: ACA2 is the same activated carbon as AC31 on Table 2-1, ACA3 is the same activated carbon as AC41 on Table 2-1, and ACA4 is the same activated carbon as AC15 on Table 2-1.

-: Non-measure.

業株式会社製No.247であり、すべて石炭系である。活性炭は、ACA1がノリット社製R-2030、ACA2が第一燃料工業株式会社製No.184、ACA3が株式会社荏原製作所製AG-400X、ACA4が第一燃料工業株式会社製No.28、ACA5が三菱化学株式会社製ダイアホープZX-4、ACA6

Table 3-2 Characteristics of each adsorbent (2)

Sample No.	Remark	Surface area			Pore volume			Average pore diameter		Porosity	
		BET	Langmuir	BJH for A*	for B*	for A*	for B*	for A*	for B*	for A*	for B*
		[m ² /g]				[cm ³ /g]		[nm]	[μm]	(= ρ)	
Activated charcoals											
ACH1	Made from coal	108	138	12	0.22	0.011	0.033	3.8	1.1	0.01	0.04
ACH2	Made from coal	269	346	142	-	0.131	-	3.7	-	0.13	-
ACH3	Made from coal	399	508	89	2.4	0.117	0.113	5.2	0.44	0.13	0.12
ACH4	Made from coal	498	632	106	1.0	0.155	0.151	5.9	1.0	0.15	0.15
Activated carbons											
ACA1	Made from coal	674	853	64	3.6	0.060	0.294	3.7	0.62	0.06	0.28
ACA2	Made from coal	772	987	181	3.3	0.208	0.131	4.6	0.37	0.17	0.11
ACA3	Made from coal	888	1,138	269	1.1	0.176	0.167	2.6	1.2	0.17	0.16
ACA4	Made from coal	909	1,164	246	4.0	0.285	0.156	4.6	0.37	0.24	0.13
ACA5	Made from coal	1,230	1,598	355	1.7	0.234	0.246	2.6	1.1	0.20	0.21
ACA6	Made from coconut shell	1,462	1,879	466	3.0	0.325	0.157	2.8	0.51	0.26	0.12
Made adsorbents											
MA1	Carbon residue made from vinyl chloride resin	4.8	6.8	2.0	-	0.005	-	9.8	-	0.00	-
MA2	Carbon residue made from building lumber	497	633	132	-	0.145	-	4.4	-	0.04	-
Inorganic adsorbents											
IA1	Perlite	4.2	6.4	3.0	-	0.005	-	7.3	-	-	-
IA2	Diatomaceous silica	33	45	22	-	0.064	-	11.5	-	0.06	-
IA3	JIS special grade slaked lime	9.9	14	9.2	-	0.034	-	14.7	-	0.06	-
IA4	Slaked lime with high specific surface area	44	61	45	-	0.119	-	10.7	-	0.18	-
IA5	Natural zeolite	20	27	16	-	0.047	-	11.7	-	0.09	-
IA6	Synthetic zeolite	506	640	40	-	0.107	-	10.6	-	0.15	-
IA7	Sepiolite	285	367	143	-	0.339	-	9.5	-	0.41	-
IA8	Bentonite	94	123	88	-	0.183	-	8.3	-	0.30	-
IA9	Acid clay	80	105	77	-	0.181	-	9.4	-	0.28	-
IA10	Activated clay	310	406	266	-	0.353	-	5.3	-	0.43	-
Fly ashes											
FA1	Slagging incinerator-1	0.76	1.0	0.44	-	0.001	-	11.6	-	0.00	-
FA2	Slagging incinerator-2	3.9	5.6	3.3	-	0.006	-	7.6	-	0.01	-
FA3	Incinerator-1	10	14	7.6	-	0.018	-	9.7	-	0.02	-
FA4	Incinerator-2	8.7	12	6.1	-	0.010	-	6.5	-	0.02	-
FA5	Incinerator-3	9.3	13	6.1	-	0.010	-	6.5	-	0.02	-
FA6	Incinerator-4	14	18	8.4	-	0.012	-	5.8	-	0.02	-

*: A shows pores of 2-50nm in diameter, B shows pores of 50-5,000nm in diameter.

-: Non-measure.

が武田薬品工業株式会社製G₂C8/14であり，ACA1～ACA5が石炭系，ACA6がヤシガラ系である．

塩化ビニル炭化物は，塩化ビニルシートを窒素雰囲気で500℃×2時間処理したものである．木材炭化物は，廃木材を窒素雰囲気で350℃×1時間炭化した後，窒素80%と水分20%の雰囲気700℃×1時間賦活したものである．

無機系薬剤は，パーライト，ケイソウ土，消石灰，高反応消石灰，天然ゼオライト，合成ゼオライト(10型)，セピオライト，およびモンモリロナイト系鉱物であるベントナイト，酸性白土，活性白土の計10種類である．パーライトとケイソウ土は市販品，消石灰は土佐石灰化工協業組合製JIS特号消石灰，高反応消石灰は奥多摩工業株式会社製タマカルク，天然ゼオライトは日本ゼオライト株式会社製の秋田県産クリノプチロライト結晶系，合成ゼオライト，セピオライト，ベントナイト，酸性白土および活性白土は水澤化学工業株式会社製であり，それぞれミズカシーブス13X-1420B，エードプラスSP，ベンクレイ，ガレオナイト#0612およびガレオナイト#251である．パーライト，ケイソウ土，消石灰，高反応消石灰およびセピオライトは粉体であったため，20MPaで圧縮成型した後，破碎して実験に用いた．

溶融飛灰と焼却飛灰の組成をTable 3-3に示す．焼却飛灰4種類のうち3種類(FA4～FA6)は，FA3と異なる焼却飛灰を0.350mm以下と0.500mm以上で分級し，この操作により得られた未燃炭素濃度が異なる2種類の灰を乳鉢で0.2mm以下程度まで粉碎した後，100:0(FA4)，99:1(FA5)，または96:4(FA6)の割合で振とう混合したものである．実験には20MPaで圧縮成型した後，破碎したものをを用いた．

Table 3-1およびTable 3-2の有効粒子径d_v値は吸着剤充填層にガスを流したときに生じる差圧から求めた径であり，粒子密度ρ_s値は吸着剤粒子の密度，粒子外表面積A_v値は単

Table 3-3 Composition of FA1-FA6

		FA1	FA2	FA3	FA4	FA5	FA6
Si	[wt%]	2.5	1.0	5.6	9.2	8.8	9.2
Al	[wt%]	0.9	0.2	2.0	7.8	7.2	7.2
Na	[wt%]	12.2	13.3	2.6	3.6	3.7	4.0
Mg	[wt%]	0.8	0.1	1.0	2.7	2.5	2.6
K	[wt%]	7.3	10.8	3.6	3.5	3.7	3.4
Ca	[wt%]	5.4	4.6	26.3	12.8	11.9	11.7
Fe	[wt%]	5.1	0.2	0.6	2.0	2.0	2.1
Unburned carbon	[wt%]	0.01	0.08	0.52	1.90	2.52	4.18

位充填容積当たりの面積である．これらの値の算出方法は第2章のとおりである．充填密度 値は吸着実験に使用した吸着管に充填したときの値である．細孔面積，細孔容積および平均細孔径は細孔径の違いにより，方法を変えて測定した．すなわち，BET比表面積，Langmuir比表面積，および細孔径2～50nmの範囲に対するBJH比表面積，細孔容積と平均細孔径は，マイクロメリティックス社製の高速比表面積/細孔分布測定装置アサップ2000を用いて，窒素ガス吸着法により得た値である．一方，細孔径50～5,000nmの範囲に対する比表面積，細孔容積および平均細孔径は水銀圧入法により求めた値である．細孔率 ρ_p 値は細孔径別の細孔容積と ρ_s 値の積により算出した．

3.2.2 実験方法

実験条件をTable 3-4に示す．

実験には第2章と同じ装置を用い，実験頻度は1条件に対して1実験でおこなった．

実験は，吸着剤0.05～0.50gを充填した内径6.1mm，長さ60mmのステンレス製吸着管に，水分とT₄CDDを含む模擬ガスを通気し，吸着剤に吸着されたT₄CDD量を測定する方法によりおこなった．模擬ガスの水分は，空気を水温60℃に保った加湿管に通して調整した．T₄CDDは，T₄CDD蒸発管にトルエン溶液をマイクロフィーダで注入する方法で加湿空気に混合した．模擬ガス流量は装置後流の流量計により制御した．吸着管のガス温度は，排ガス中のダイオキシン類を吸着除去する条件を想定して150℃とし，T₄CDD蒸発管の温度は吸着管と同じ温度に設定した．

Table 3-4 Gas conditions for the experiment

Gas temperature	[℃]	150
Gas flow rate	[m ³ _N /h•wet]	0.60
Superficial gas velocity in a column	[m/s]	8.8
Adsorbent weight	[g]	0.05-0.50
Reynolds number	[-]	430-580
Adsorption time		
Using ACH4, ACA1, ACA3, ACA4, ACA6, MA1	[h]	2-16
Using ACH1-ACH3, ACA2, ACA5, MA2, IA1-IA10, FA1-FA6	[h]	3
Gas concentration (N ₂ balance)		
H ₂ O	[%•wet]	20
O ₂	[%•dry]	21
T ₄ CDD	[ng/m ³ _N •dry]	160-190
Nonane	[mg/m ³ _N •dry]	2.3-2.7
Toluene	[mg/m ³ _N •dry]	230-270

T₄CDD注入から所定時間経過後に吸着管から吸着剤を取り出し、T₄CDD吸着量を分析した。T₄CDDの分析は1997年旧厚生省発行の「廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定分析マニュアル」に準拠して、吸着剤をソックスレ抽出した後、内部標準物質を加え、それを濃縮、精製し、株式会社島津製作所製の四重極型ガスクロマトグラフ質量分析計GCMS-QP1000EXにより分析した。なお、ソックスレ抽出は32時間以上おこない、内部標準物質には¹³Cから成るT₄CDDを用いた。

3.3 T₄CDD吸着実験の結果および考察

3.3.1 吸着剤の比表面積と細孔容積

活性コークスと活性炭のBET比表面積は108～1,462m²/gと様々である。塩化ビニル炭化物は賦活処理を施していないため、BET比表面積は小さいが、木材炭化物は賦活処理を施したため、そのBET比表面積は活性コークスと同程度である。無機系薬剤では合成ゼオライト、セピオライトおよび活性白土のBET比表面積が比較的大きい。溶融飛灰や焼却飛灰のBET比表面積はいずれも小さい。また、活性コークスと活性炭のLangmuir比表面積は138～1,879m²/gであり、これらの値はBET比表面積と比例関係にある。一方、細孔径2～50nmのBJH比表面積は12～466m²/gである。

BET比表面積と細孔径2～50nmの細孔容積の関係をFig.3-1に、BET比表面積と細孔径2～50nmのBJH比表面積の関係をFig.3-2に示す。なお、これらの図には飛灰の値を表記していない。

これらの関係では、炭素系吸着剤である活性コークス、活性炭、塩化ビニル炭化物および木材炭化物の一群と、無機系薬剤の一群に分類される。ただし、合成ゼオライト(IA6)は例外的に炭素系吸着剤に類似している。炭素系吸着剤の[細孔径2～50nmの細孔容積/BET比表面積]比が無機系薬剤に比べて小さいのは、炭素系吸着剤は無機系薬剤に比べてミクロ孔が発達しているためである。このことは、炭素系吸着剤の[細孔径2～50nmのBJH比表面積/BET比表面積]比が無機系薬剤に比べて小さいこととも符合する。

3.3.2 各種吸着剤のT₄CDD吸着除去性能

通ガス時間とT₄CDD吸着量の関係をFig.3-3に示す。本図には、炭素系吸着剤の中でT₄CDDを最も多く吸着したACA6、中程度に吸着したACA1、および吸着量が少なかったMA1の結果を例示した。また、通ガス時間とEq.(3-1)より求めたT₄CDD吸着除去率の関係

をFig.3-3に併記する .

$$x = 100 \frac{G q}{I} \quad (3-1)$$

T₄CDD吸着量は通ガス時間に比例して増加し，T₄CDD吸着除去率はT₄CDD吸着量によらず一定の値を示した．これは吸着剤へのT₄CDD吸着が，吸着剤のT₄CDD吸着量の影響

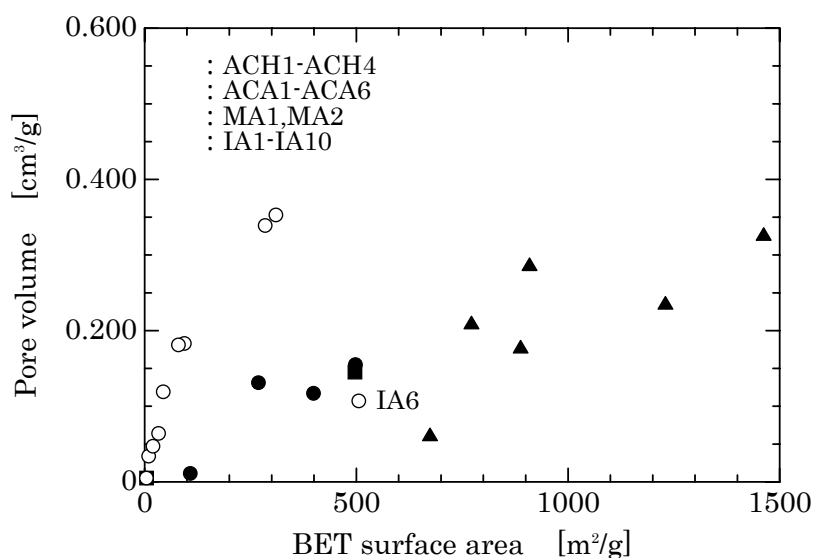


Fig.3-1 Relation between BET surface area and pore volume for pores of 2-50nm in diameter

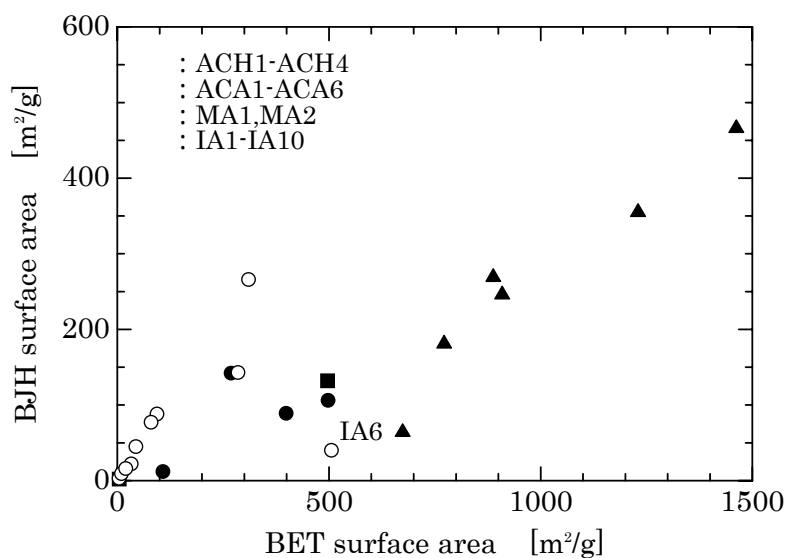


Fig.3-2 Relation between BET surface area and BJH surface area for pores of 2-50nm in diameter

を受けることなく進行しているためである．すなわち，通ガス時間が短いため，吸着剤の吸着容量に比べて，実際に吸着されたT₄CDD量が極めて少ないためである．このような場合，T₄CDD吸着除去性能はEq.(3-2)によって表現できる．

$$-\ln \frac{C_o}{C_I} = -\ln \left(1 - \frac{x}{100} \right) = k A \frac{V}{F} \quad (3-2)$$

ここで，総括物質移動係数 k 値はEq.(3-3)によって表現でき³¹⁾， k 値を構成する境膜物質移動係数 k_F 値についてはEq.(3-4)が提案されている³²⁾．また，粒内物質移動係数 (k_s) 値はEq.(3-5)に示すように，粒内拡散係数 D_I 値と比例関係にある³¹⁾．

$$k^{-1} = k_F^{-1} + (k_s)^{-1} \quad (3-3)$$

$$k_F = 0.357 \frac{u}{Sc^{2/3}} Re^{-0.359} \quad (3 < Re < 900) \quad (3-4)$$

$$(k_s) = h \frac{D_I}{dr} \quad (3-5)$$

Sc数の算出に必要なT₄CDDの分子拡散係数 D_A 値は第2章で求めたように，ガス温度150℃，水分20%を含む空気中で $1.2 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$ である．この D_A 値とEq.(3-4)を用いて k_F 値を算出し，またEq.(3-3)を用いて，実験により得られた k 値と算出した k_F 値から (k_s) 値を算出した． k 値， k_F 値および (k_s) 値をある充填量に対応するT₄CDD吸着除去率と

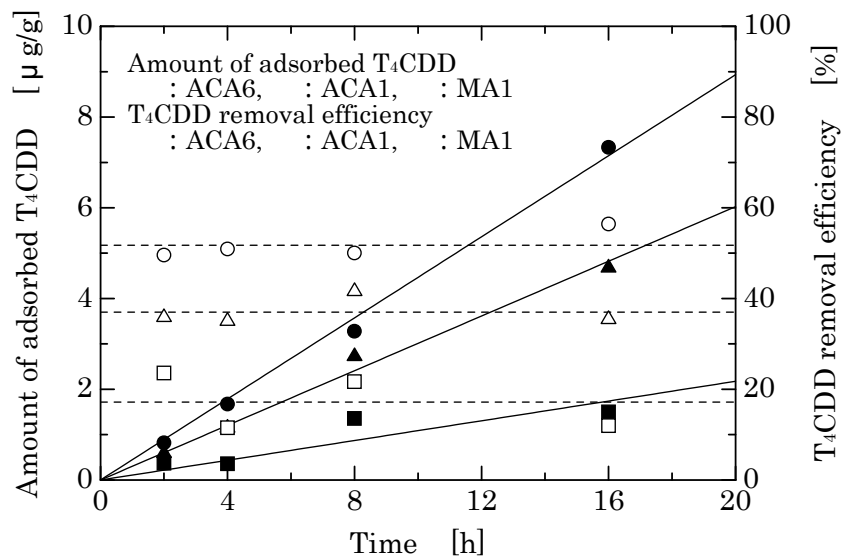


Fig.3-3 Amount of adsorbed T₄CDD and T₄CDD removal efficiency of each adsorbent; Adsorbent weight:0.10g

併せてTable 3-5に示す。

k_F 値はガス流れの状態と吸着剤形状の関数である。実験に用いた吸着剤の d 値や空隙率 値はほとんど等しい。またすべての実験において、ガスの組成、温度や流速などで表

Table 3-5 T₄CDD removal efficiency of each adsorbent

Sample No.	Remark	Weight [g]	\times value [%]	k value [m/s]	k_F value [m/s]	(k_S) value [m/s]
Activated charcoals						
ACH1	Made from coal	0.10	16	0.16	0.36	0.29
ACH2	Made from coal	0.10	39	0.33	0.39	2.0
ACH3	Made from coal	0.10	35	0.32	0.38	2.0
ACH4	Made from coal	0.10	32	0.29	0.35	1.7
Activated carbons						
ACA1	Made from coal	0.10	39	0.31	0.41	1.2
ACA2	Made from coal	0.10	44	0.33	0.38	2.2
ACA3	Made from coal	0.10	39	0.34	0.38	2.7
ACA4	Made from coal	0.10	40	0.30	0.38	2.3
ACA5	Made from coal	0.10	43	0.31	0.40	1.3
ACA6	Made from coconut shell	0.10	52	0.36	0.42	2.5
Made adsorbents						
MA1	Carbon residue made from vinyl chloride resin	0.10	17	0.087	0.33	0.12
MA2	Carbon residue made from building lumber	0.05	42	0.22	0.34	0.64
Inorganic adsorbents						
IA1	Perlite	0.10	0	0	-	-
IA2	Diatomaceous silica	0.10	6.4	0.035	0.44	0.038
IA3	JIS special grade slaked lime	0.20	1.2	0.0073	0.39	0.0075
IA4	Slaked lime with high specific surface area	0.20	0.93	0.0049	0.39	0.0049
IA5	Natural zeolite	0.25	28	0.18	0.38	0.34
IA6	Synthetic zeolite	0.10	6.6	0.045	0.48	0.050
IA7	Sepiolite	0.15	24	0.15	0.39	0.24
IA8	Bentonite	0.20	23	0.16	0.35	0.30
IA9	Acid clay	0.15	15	0.12	0.36	0.18
IA10	Activated clay	0.20	31	0.18	0.33	0.40
Fly ashes						
FA1	Slagging incinerator-1	0.20	0.19	0.0015	0.39	0.0015
FA2	Slagging incinerator-2	0.20	2.4	0.013	0.39	0.014
FA3	Incinerator-1	0.20	8.1	0.039	0.39	0.043
FA4	Incinerator-2	0.20	13	0.083	0.40	0.10
FA5	Incinerator-3	0.20	16	0.11	0.40	0.14
FA6	Incinerator-4	0.20	31	0.23	0.40	0.52

- : Non-measure.

現されるガス流れの状態は一定条件でおこなっている．そのため， k_F 値はすべての吸着剤でほぼ等しい．

(1)炭素系吸着剤

ACH1およびMA1以外，すなわちBET比表面積が $260\text{m}^2/\text{g}$ 以上，細孔径 $2\sim 50\text{nm}$ のBJH比表面積が $60\text{m}^2/\text{g}$ 以上，細孔径 $2\sim 50\text{nm}$ の細孔容積が $0.06\text{cm}^3/\text{g}$ 以上である活性コークス，活性炭および木材炭化物は， k 値が k_F 値とほとんど等しく， $T_4\text{CDD}$ 吸着は境膜物質移動律速である．しかし，BET比表面積，BJH比表面積や細孔容積がそれより小さいACH1とMA1は， k_F 値が(k_S)値よりも大きく， $T_4\text{CDD}$ 吸着は粒内物質移動律速である．

炭素系吸着剤の(k_S)値をBET比表面積，細孔径 $2\sim 50\text{nm}$ のBJH比表面積，細孔径 $2\sim 50\text{nm}$ の細孔容積ならびに細孔径 $50\sim 5,000\text{nm}$ の細孔容積に対して整理した．結果をFigs.3-4，3-5，3-6 and 3-7にそれぞれ示す．

Figs.3-5 and 3-6からわかるように，細孔径 $2\sim 50\text{nm}$ のBJH比表面積や細孔容積が大きいほど，(k_S)値は大きい．また，BET比表面積はFigs.3-1 and 3-2に示したように，細孔径 $2\sim 50\text{nm}$ のBJH比表面積や細孔容積と概ね比例関係にあるため，(k_S)値とも相関関係にある．しかし，細孔径 $50\sim 5,000\text{nm}$ の細孔容積については(k_S)値と関係しないようである．第2章で述べたように，(k_S)値は活性炭表面の粗さの影響を受けるが，このように細孔径 $2\sim 50\text{nm}$ のBJH比表面積と相関関係にあることは， $T_4\text{CDD}$ の分子径が $1.3\text{nm}\times 1.0\text{nm}\times 0.4\text{nm}$ であり，かつ活性炭の細孔面積が細孔径 50nm 以下の細孔面積でほとんど表現できるためと考える．したがって， $T_4\text{CDD}$ 吸着除去性能は細孔径 $2\sim 50\text{nm}$ の細孔が発達しているほど高くなるといえる．

粒内拡散の機構には細孔拡散と表面拡散があり， D_I 値は D_A 値，Knudsen拡散係数 D_K 値および表面拡散係数 D_S 値との関係で，Eq.(3-6)によって表現できる³¹⁾．活性炭のような二元的細孔構造をもつ場合の D_I 値は，ミクロ孔の寄与は無視して，マクロ孔の p 値を用いて算出することができる³⁷⁾．

$$D_I = \frac{p}{D_A^{-1} + D_K^{-1}} + D_S \quad (3-6)$$

ACH1の(k_S)値が小さい，すなわち $T_4\text{CDD}$ 吸着除去性能が低いのはTable 3-2に示したように， p 値が小さいことも関係している可能性がある．

(2)無機系薬剤

Table 3-5に示すように，パーライト，ケイソウ土，消石灰および高反応消石灰のT₄CDD吸着除去性能は極めて低い．パーライトやケイソウ土はろ過助剤として，消石灰や高反応消石灰は脱塩剤として，バグフィルタに吹き込まれているが，ろ布上に堆積するろ過助剤や消石灰層では，排ガス中のダイオキシン類は吸着除去されないことがわかる．

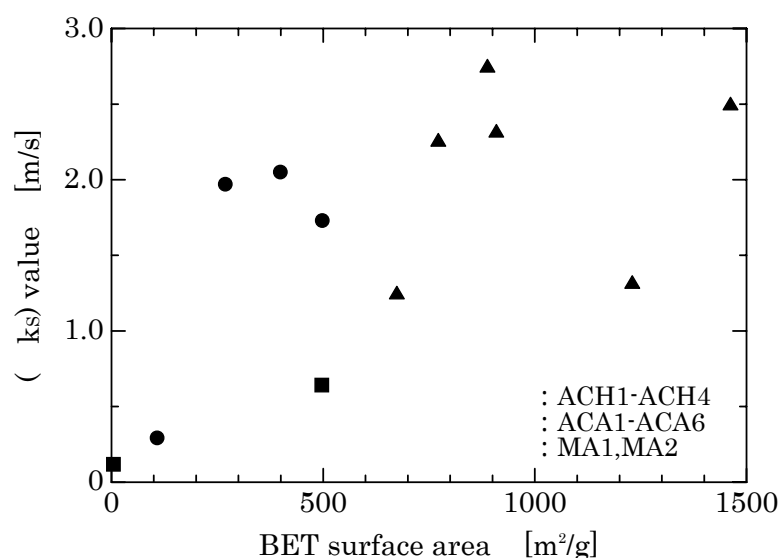


Fig.3-4 Relation between BET surface area and (k_s) value

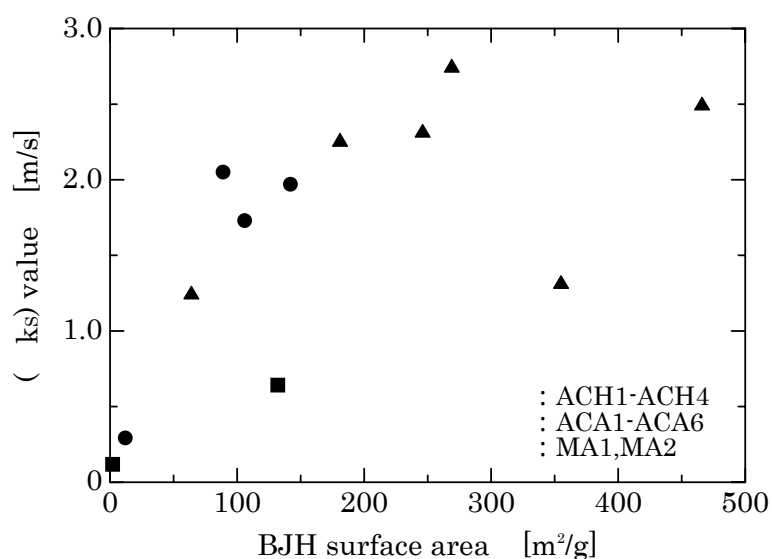
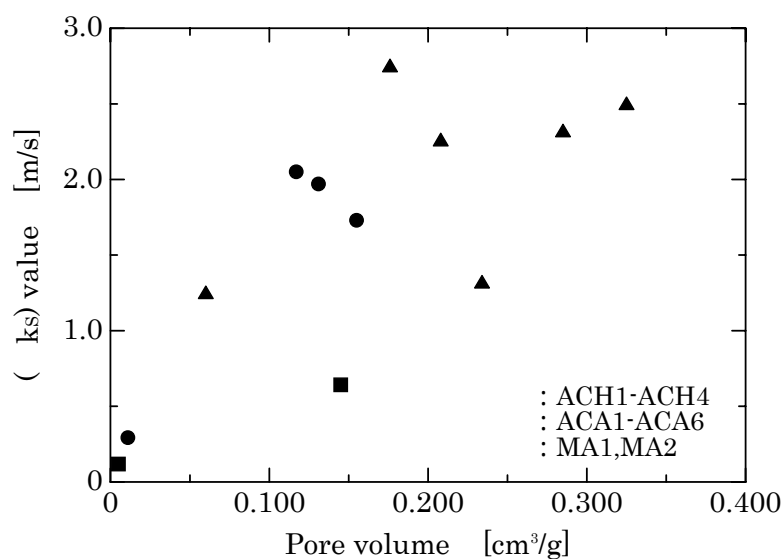


Fig.3-5 Relation between BJH surface area for pores of 2-50nm in diameter and (k_s) value

合成ゼオライトはBET比表面積が大きいにも関わらず，T₄CDD吸着除去性能は低い．この合成ゼオライトはベンゼン程度の分子径の有機化合物を対象とした吸着剤であるため，分子径が1nm以上の物質はほとんど吸着されない．そのため，分子径が1.3nm×1.0nm×0.4nmのT₄CDDに対しては十分な吸着除去性能を示さなかったものとする．



天然ゼオライト，セピオライトおよびモンモリロナイト系鉱物の(k_s)値は活性炭の1～2割程度であり，評価した無機系薬剤の中では比較的高かった．無機系薬剤の中で，セピオライトやモンモリロナイト系鉱物のT₄CDD吸着除去性能が高い理由の一つに，メソ孔やマクロ孔が発達していることが挙げられる．また，活性白土は無極性溶媒の脱色剤として使用されているなど，有機化合物に対する吸着能力があることは周知であり，T₄CDDに対する吸着除去性能もこれに関係していると考ええる．

(3)溶融飛灰と焼却飛灰

溶融飛灰および焼却飛灰の未燃炭素濃度と(k_s)値の関係をFig.3-8に示す．

飛灰中の未燃炭素濃度が高いほど(k_s)値は大きく，未燃炭素濃度42mg/gの飛灰では，活性炭に比べて3割程度の(k_s)値を示した．未燃炭素のBET比表面積は活性コークスと同程度である¹¹⁾．飛灰にT₄CDD吸着除去性能があるのは，このような未燃炭素が飛灰に含まれているためと考える．

3.3.3 ダイオキシン類吸着除去性能の推定

ACH1(活性コークス)，ACA3(活性炭)およびIA10(活性白土)の3種類の吸着剤による，固定床流通系の充填層でのダイオキシン類吸着除去性能を推定する．

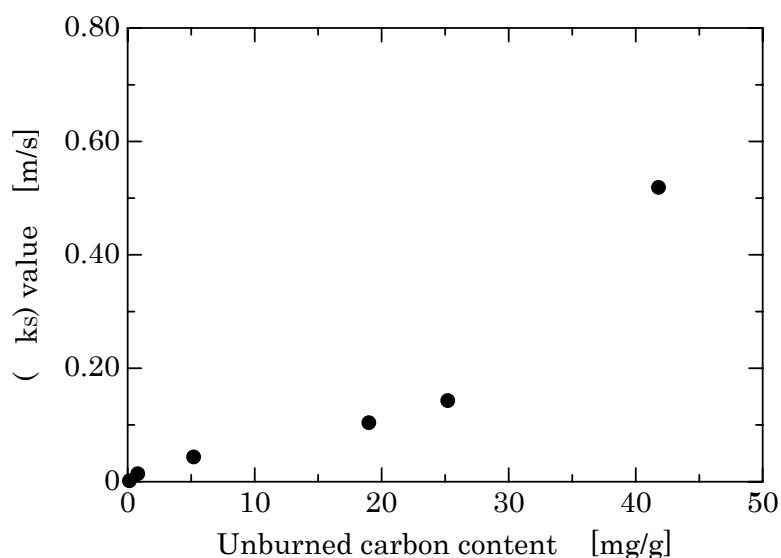


Fig.3-8 Relation between unburned carbon content of fly ash and (k_s) value of it

ガスは水分20%を含む空気，吸着剤のd値4.4mm， ϵ 値0.35，ガス温度150℃，および空塔速度0.2m/sにおける，空間速度SV値とダイオキシン類吸着除去率の関係をFig.3-9に示す．ここで， k 値はEq.(3-3)から， A 値はEq.(3-7)からそれぞれ算出し， D_A 値には第2章で求めた値， (k_s) 値にはT₄CDDの実験値を用いた．なお，本関係はダイオキシン類吸着量が比較的少なく，吸着速度がその量に影響されない範囲における関係である．

$$A = \frac{6}{s d} = \frac{6}{d} (1 - \epsilon) \quad (3-7)$$

ダイオキシン類の吸着除去率を99%達成するために，ACH1ではSV値21,000h⁻¹，ACA3ではSV値23,000h⁻¹，IA10ではSV値21,000h⁻¹の充填容積が必要である．すなわち，ACA3に対して，ACH1，IA10ともに1.1倍の吸着剤量が必要である． (k_s) 値はACA3が一番大きく，ACH1やIA10はACA3に対してそれぞれ1/9倍，1/7倍であるが，実際の吸着除去性能には吸着剤固有の性能因子ばかりでなく，境膜物質移動が関与するため，性能差は縮まる．

3.4 活性白土を用いたダイオキシン類吸着除去実証試験

3.4.1 ダイオキシン類吸着剤

実証試験には，ダイオキシン類吸着剤として活性白土とケイソウ土を重量比 20:80 で混合した吸着剤(本章では，バグエース F2000 として略記)を用いた．この活性白土には水澤

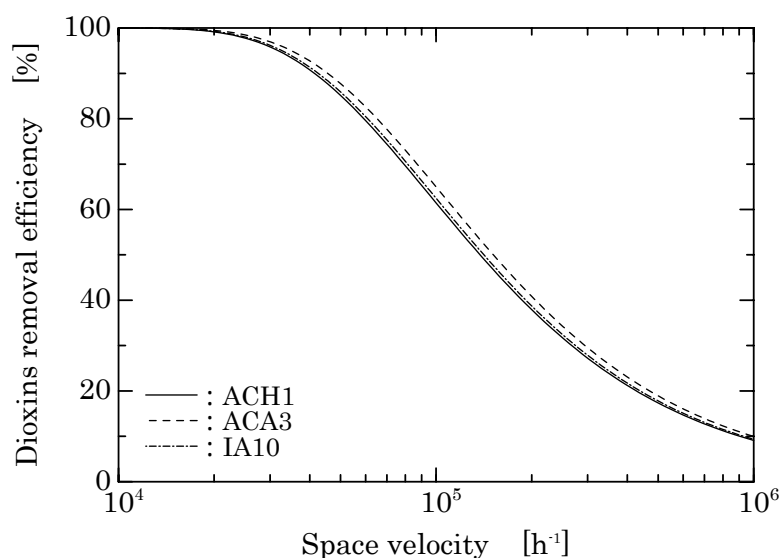


Fig.3-9 Dioxins removal efficiency of typical three adsorbents as a function of space velocity

化学工業株式会社製のガレオンアース V2 を採用した．活性白土とバグエース F2000 の組成および物性値，ならびに従来使用している活性炭とケイソウ土を重量比 10:90 で混合した吸着剤(本章では，バグエース E1000 として略記)の組成および物性値を Table 3-6 に示す．

3.4.2 実証試験方法

実証試験時のバグフィルタの運転条件を Table 3-7 に示す．

バグフィルタ上流にバグエース F2000 を吹き込み，バグフィルタでのダイオキシン類除去性能を調べた．排ガス計測はバグフィルタ入口と出口において，排ガス流量，排ガス温度，水分，酸素，ばいじん，ダイオキシン類，クロロベンゼン，クロロフェノールおよび水銀を対象におこなった．さらに，バグフィルタ捕集灰を採取して，各元素含有量やダイ

Table 3-6 Composition and characteristics of adsorbents

		Activated clay	Bag-Ace F2000	Bag-Ace E1000
Content				
Activated clay	[wt%]	100	20	0
Activated carbon	[wt%]	0	0	10
Diatomaceous silica	[wt%]	0	80	90
Composition				
Si	[wt%]	40.0	40.3	35.9
Al	[wt%]	2.4	2.3	1.9
Na	[wt%]	0.1	0.2	0.3
Mg	[wt%]	1.0	0.4	0.3
K	[wt%]	0.4	0.3	0.6
Ca	[wt%]	0.4	0.6	0.3
Fe	[wt%]	0.4	0.8	0.7
Activated carbon	[wt%]	0	0	10
Average particle diameter	[μm]	21	14	13
Packing density	[kg/m^3]	550-810	270-520	270-520
BET surface area	[m^2/g]	292	62	105

Table 3-7 Operating conditions of the bag filter

		Run1	Run2	Run3	Run4
Adsorbent		Bag-Ace F2000		Bag-Ace E1000	
Gas temperature	[$^{\circ}\text{C}$]	180	180	180	180
Maximum pressure	[kPa]	0.98	1.27	0.98	0.98
Amount of adsorbent injected per unit of gas volume	[$\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N}} \cdot \text{wet}$]	58	55	32	34

オキシン類含有量を測定し、かつ後述するピーカスケール実験の試料に用いた。

ダイオキシン類の分析は、日本工業規格「排ガス中のダイオキシン類及びコプラナー PCB の測定方法」(JIS K 0311:1999)に則った。ダイオキシン類は、分解能が 10,000 以上である二重収束形重量分析計を用いて、ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン、ポリ塩化ジベンゾフランおよびコプラナーポリ塩化ビフェニルを分離定量し、毒性当量(本章では、TEQ として略記)は毒性等価係数(WHO-TEF (1998))を用いて算出した。クロロベンゼンとクロロフェノールの分析は、ダイオキシン類分析用に調整した試料の一部を用いておこなった。その他の分析は、従来の日本工業規格に定められた分析法に則った。

3.4.3 ピーカスケール実験方法

(1) バグフィルタ捕集灰の物性値調査方法

バグエース F2000 吹き込み時の捕集灰、ならびに本実験の数日前に同工場で採取したバグエース E1000 吹き込み時の捕集灰の充填密度、安息角および熔融温度を調べた。ここで、充填密度および安息角は JIS R 9301:1999、熔融温度は JIS M 8801:1993 に則って測定した。

(2) 加熱脱塩素化実験方法

実験装置の概略図を Fig.3-10 に示す。

バグエース F2000 吹き込み時の捕集灰 18g を管状炉に入れ、窒素 100%を 0.95lN/min 通気しながら 400 に昇温した後、その状態を 1 時間保持した。管状炉後流には氷冷した吸収液(水およびトルエン)と XAD-2 樹脂を設け、灰から脱離したダイオキシン類を捕集し

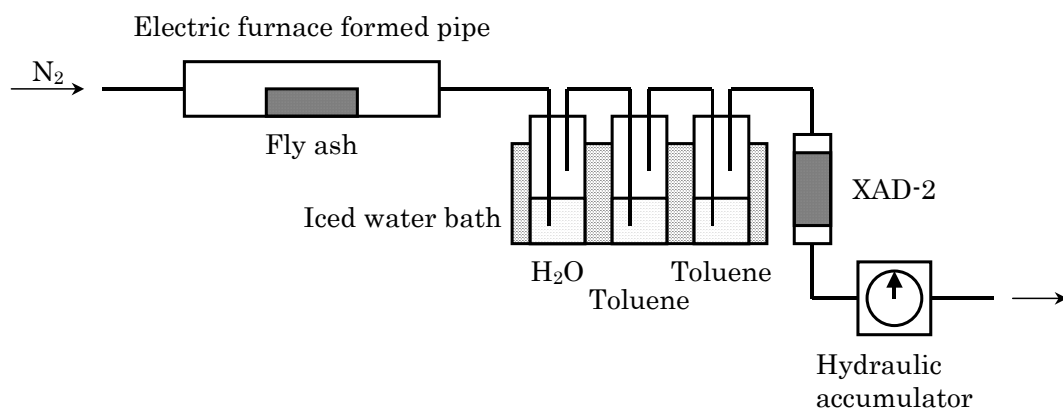


Fig.3-10 Schematic diagram of the experimental apparatus

た．実験後，灰を急冷し，灰中のダイオキシン類と後流側へ脱離したダイオキシン類を分析した．

(3)重金属溶出抑制実験方法

バグエース F2000 吹き込み時の捕集灰，ならびにバグエース E1000 吹き込み時の捕集灰について，重金属類の溶出試験および薬剤添加による鉛の溶出抑制試験をおこなった．使用した薬剤はジチオカルバミン酸系のキレート剤である．

3.5 実証試験の結果および考察

3.5.1 実証試験結果

バグエース F2000 吹き込み時，ならびに本工場で過去に測定したバグエース E1000 吹き込み時におけるバグフィルタ入口と出口の排ガス計測結果を Table 3-8 および Table 3-9 に示す．

バグエース F2000 吹き込み時のバグフィルタ出口のダイオキシン類濃度は，バグエース E1000 吹き込み時と同様に， $0.01\text{ng}\cdot\text{TEQ}/\text{m}^3\text{N}$ を下回り，バグフィルタでのダイオキシン類除去率は97%以上であった．また，バグフィルタ出口のダイオキシン類濃度はすべてガス態であるとする，バグエース F2000 吹き込み時におけるバグフィルタでのガス態ダイオキシン類吸着除去率は88%以上と算出できる．なお，Run2 の運転条件は，Run1 に対してバグフィルタ差圧を1.3倍高く設定した条件であるが，両者に大きな性能差はみられなかった．一般に，バグフィルタの差圧を高くして運転すると，ろ布上でのダイオキシン類吸着剤の堆積量が増加するため，ダイオキシン類除去率は向上する．本実験では，バグフィルタ出口のダイオキシン類濃度が極めて低かったため，このような性能差が確認できなかったものと考ええる．

バグエース F2000 吹き込み時では，バグフィルタでのクロロベンゼン，クロロフェノールおよび水銀除去率はいずれも低い．第4章で示すように，活性炭の吸着質に対する吸着強度は，ダイオキシン類が最も大きく，クロロフェノール > クロロベンゼン > 水銀の順と考えられる．活性白土の各吸着質に対する吸着強度も，活性炭と同じような順位で，それぞれの吸着強度レベルは活性炭よりも低いと推測される．

Run1 および Run2 に相当する活性白土吹き込みによるダイオキシン類除去性能と，Run3 および Run4 に相当する活性炭吹き込みによるダイオキシン類除去性能，ならびに

既報¹⁷⁾の活性炭吹き込みによるダイオキシン類除去性能を比較した結果を Fig.3-11 に示す。活性白土吹き込みによるダイオキシン類除去性能は、活性炭吹き込みによるダイオキシン類除去性能と等しい。

バグフィルタ入口と出口の排ガス計測結果と捕集灰中のダイオキシン類量を基に、Eq.(3-8)を用いてバグフィルタ内でのダイオキシン類増加率を算出した。結果を Table 3-8 および Table 3-9 に示す。

Table 3-8 Concentration and removal efficiency of each substance at the bag filter with injected Bag-Ace F2000*

		Run1		Run2	
		Inlet	Outlet	Inlet	Outlet
Gas temperature	[]	184	176	184	177
Gas flow rate	[m ³ _N /h·wet]	37,900	39,100	39,800	41,200
Amount of activated clay injected per unit of gas volume	[mg/m ³ _N ·wet]	58		55	
Gas concentration					
H ₂ O	[%·wet]	31.5	30.4	35.3	35.4
O ₂	[%·dry]	11.2	11.7	11.0	11.7
Dust	[g/m ³ _N ·dry]	3.9	< 0.002	1.7	< 0.002
Dioxins	[ng/m ³ _N ·dry]	28	0.86	120	1.1
Gaseous dioxins	[ng/m ³ _N ·dry]	17	-	8.9	-
Dioxins adsorbed on fly ash	[ng/m ³ _N ·dry]	11	-	110	-
Dioxins (TEQ)	[ng-TEQ/m ³ _N ·dry]	0.51	0.0027	2.0	0.0054
Gaseous dioxins (TEQ)	[ng-TEQ/m ³ _N ·dry]	0.31	-	0.16	-
Dioxins (TEQ) adsorbed on fly ash	[ng-TEQ/m ³ _N ·dry]	0.20	-	1.8	-
Chlorobenzenes	[μg/m ³ _N ·dry]	5.3	5.9	4.5	4.6
Chlorophenols	[μg/m ³ _N ·dry]	9.0	5.5	12	8.2
Mercury	[μg/m ³ _N ·dry]	42	44	37	23
Removal efficiency					
Dust	[%]	> 99.9		> 99.8	
Dioxins	[%]	97		99	
Dioxins (TEQ)	[%]	99		100	
Chlorobenzenes	[%]	0		0	
Chlorophenols	[%]	39		32	
Mercury	[%]	0		38	
Increasing ratio of dioxins at the bag filter	[-]	6.4		-	

* : The concentration except H₂O and O₂ is the value modified at O₂12%.

- : Non-measure.

Table 3-9 Concentration and removal efficiency of each substance at the bag filter with injected Bag-Ace E1000*

		Run3		Run4	
		Inlet	Outlet	Inlet	Outlet
Gas temperature	[]	180	173	185	176
Gas flow rate	[m ³ _N /h·wet]	42,900	46,900	39,900	42,200
Amount of activated carbon injected per unit of gas volume	[mg/m ³ _N ·wet]	32		34	
Gas concentration					
H ₂ O	[%·wet]	31.8	25.9	31.6	34.0
O ₂	[%·dry]	9.0	10.8	10.2	10.9
Dust	[g/m ³ _N ·dry]	1.2	< 0.001	1.2	< 0.001
Dioxins	[ng/m ³ _N ·dry]	18	3.0	13	4.2
Dioxins (TEQ)	[ng-TEQ/m ³ _N ·dry]	0.30	0.0053	0.15	0.0051
Mercury	[μg/m ³ _N ·dry]	11	< 4.0	26	< 4.0
Removal efficiency					
Dust	[%]	> 99.9		> 99.9	
Dioxins	[%]	83		68	
Dioxins (TEQ)	[%]	98		97	
Mercury	[%]	> 61		> 83	
Increasing ratio of dioxins at the bag filter	[-]	23		-	

* : The concentration except H₂O and O₂ is the value modified at O₂12%.

- : Non-measure.

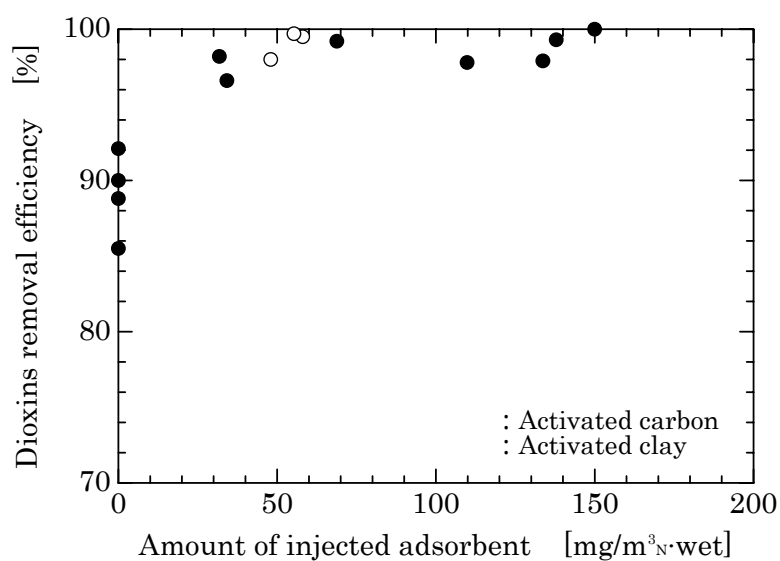


Fig.3-11 Relation between amount of injected adsorbent and dioxins removal efficiency by the bag filter with injected adsorbent

$$I_D = \frac{B_O + B_A - B_I}{B_I} \quad (3-8)$$

バグエース F2000 吹き込み時のダイオキシン類増加率は 6.4 倍であり，バグエース E1000 吹き込み時の 23 倍に比べて 3 割程度である．175 以上になると活性炭に吸着されたクロロフェノールからダイオキシン類は急激に生成し³⁰⁾，また活性炭自身からもダイオキシン類が生成する³⁸⁾．活性炭はクロロフェノールに対する吸着能力も備えているため，これらがバグフィルタ内でのダイオキシン類増加の違いに表れたものとする．

3.5.2 ビーカスケール実験結果

(1)バグフィルタ捕集灰の物性値調査結果

バグエース F2000 吹き込み時の捕集灰，ならびにバグエース E1000 吹き込み時の捕集灰の組成を Table 3-10 に示す．バグエース E1000 吹き込み時の捕集灰の未燃炭素濃度が高いのは，バグエース E1000 に活性炭が含まれているからである．他の成分についてはよく似ている．

バグエース F2000 吹き込み時の捕集灰，ならびにバグエース E1000 吹き込み時の捕集灰の充填密度，安息角および溶融温度を Table 3-11 に示す．

Table 3-10 Composition of the fly ash containing each adsorbent

		Bag-Ace F2000	Bag-Ace E1000
Si	[wt%]	6.1	6.8
Al	[wt%]	3.0	3.3
Na	[wt%]	3.1	3.6
Mg	[wt%]	1.0	1.2
K	[wt%]	3.4	4.0
Ca	[wt%]	29.5	30.2
Fe	[wt%]	1.3	1.5
P	[mg/kg]	3,700	4,700
Pb	[mg/kg]	3,090	4,180
Zn	[mg/kg]	9,180	7,460
Cu	[mg/kg]	757	718
Hg	[mg/kg]	3.8	21.6
Cl	[wt%]	21.1	18.1
S	[wt%]	1.5	1.6
Unburned carbon	[wt%]	0.23	1.30
Dioxins	[ng/g]	40	-
Dioxins (TEQ)	[ng-TEQ/g]	0.80	-

- : Non-measure.

捕集灰の安息角は、バグフィルタのホッパや捕集灰貯留槽でのブリッジに係わる指標となるが、バグエース F2000 吹き込み時の方がバグエース E1000 吹き込み時よりも小さい。また、バグエース F2000 吹き込み時の捕集灰に対して、活性炭が 1%含まれるように添加した場合と 2%含まれるように添加した場合の安息角を測定した結果、それぞれ 47°、51°と大きくなった。捕集灰の安息角は活性炭が混入されることで大きくなるものとする。

捕集灰の溶融温度は、バグエース F2000 吹き込み時とバグエース E1000 吹き込み時で大差ない。両者の「SiO₂/CaO」比がほとんど等しいためとする。

(2)加熱脱塩素化実験結果

加熱処理によるダイオキシン類の挙動を Table 3-12 に示す。なお、脱離したダイオキシン類量は加熱処理後の捕集灰 1g 当たりの物質質量で表した。

捕集灰を加熱処理することにより、捕集灰中のダイオキシン類量は 0.0054 ng-TEQ/g で低減した。加熱脱塩素化に対するバグエース F2000 吹き込みの影響はないといえる。

(3)重金属溶出抑制実験結果

バグエース F2000 吹き込み時の捕集灰、ならびにバグエース E1000 吹き込み時の捕集

Table 3-11 Characteristics of the fly ash containing each adsorbent

		Bag-Ace F2000	Bag-Ace E1000
Angle of repose	[°]	34	55
Melting temperature			
Softening point	[°C]	1,230	1,210
Melting point	[°C]	1,460	1,400
Fluidity point	[°C]	1,480	1,450
SiO ₂ /CaO ratio	[-]	0.32	0.34

Table 3-12 Behavior of dioxins on the fly ash containing Bag-Ace F2000 on the thermal treatment

Before the thermal treatment			
On fly ash	Dioxins	[ng/g]	40
	Dioxins (TEQ)	[ng-TEQ/g]	0.80
After the thermal treatment			
On fly ash	Dioxins	[ng/g]	0.50
	Dioxins (TEQ)	[ng-TEQ/g]	0.0054
To gas phase	Dioxins	[ng/g]	0.86
	Dioxins (TEQ)	[ng-TEQ/g]	0.00051

灰の溶出試験結果を Table 3-13 に示す。鉛以外については、いずれの捕集灰も「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法 - 環境庁告示第 13 号」の溶出基準値を満足している。なお、バグエース E1000 吹き込み時の捕集灰から水銀の溶出が確認できるが、これは活性炭に吸着された水銀が溶出したものとする。

バグエース F2000 吹き込み時の捕集灰、ならびにバグエース E1000 吹き込み時の捕集灰についておこなったキレート薬剤添加による鉛の溶出抑制実験結果を Table 3-14 に示す。バグエース F2000 吹き込み時の捕集灰の鉛溶出量は、バグエース E1000 吹き込み時の捕集灰と同様に、キレート薬剤を 3wt% 添加することにより、「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法 - 環境庁告示第 13 号」の鉛溶出基準値 0.3mg/l を下回った。このことから、鉛の溶出抑制のためのキレート薬剤添加に対するバグエース F2000 吹き込みの影響はないといえる。

3.6 結言

固定床流通系において、活性コークス4種類、活性炭6種類、塩化ビニル炭化物1種類、木材炭化物1種類、無機系薬剤10種類、および未燃炭素を含む溶融飛灰2種類と焼却飛灰4

Table 3-13 Results of the leaching test of the fly ash containing each adsorbent

		Bag-Ace F2000	Bag-Ace E1000
pH (at 20)	[-]	12.2	12.3
Pb	[mg/l]	33.9	47.9
Cr ⁶⁺	[mg/l]	< 0.02	< 0.02
Cd	[mg/l]	< 0.001	< 0.001
As	[mg/l]	< 0.005	< 0.005
Total Hg	[mg/l]	< 0.0005	0.018

Table 3-14 Results of the Pb leaching stabilization test of the fly ash containing each adsorbent with chelating agent

	Bag-Ace F2000		Bag-Ace E1000	
	pH (at 20-21)	Pb	pH (at 20-21)	Pb
	[-]	[mg/l]	[-]	[mg/l]
Addition ratio				
0wt%	12.2	33.9	12.3	47.9
1wt%	12.3	13.0	12.7	32.0
2wt%	12.5	0.09	12.6	3.7
3wt%	12.5	0.03	12.6	0.03

種類のT₄CDD吸着除去性能を速度論の観点から調べた。さらに、活性白土を実機のバグフィルタ上流に吹き込み、そのときのダイオキシン類除去性能を確認した。得られた知見を以下に示す。

炭素系吸着剤のT₄CDD吸着除去性能は、細孔径2～50nmの細孔が発達しているほど、高くなる。

無機系薬剤では活性白土が一番高いT₄CDD吸着除去性能を示し、ケイソウ土や消石灰にはT₄CDD吸着除去性能は認められない。

飛灰に含まれる未燃炭素には活性炭と同程度のT₄CDD吸着除去性能がある。そのため、排ガス中ダイオキシン類の[粒子態/ガス態]比は飛灰中の未燃炭素量に左右される。ダイオキシン類の吸着除去のために吸着剤使用量を定める際、飛灰中の未燃炭素量を把握することが重要である。

固定床流通系の充填層において、ダイオキシン類を吸着除去する場合、吸着剤中のダイオキシン類量が比較的少なく、吸着速度がその量に影響されない範囲では、ダイオキシン類の吸着剤表面への境膜物質移動が吸着除去性能の律速因子となり、吸着剤固有の性能因子の寄与は小さい。そのため、吸着初期の段階では、吸着容量の比較的少ない活性コークスや無機系薬剤の活性白土を用いても、同程度の吸着除去率が期待できる。

運転温度 180 のバグフィルタ上流に活性白土を 60mg/m³N・wet 吹き込んだとき、バグフィルタ出口のダイオキシン類濃度は 0.01ng-TEQ/m³N を下回り、バグフィルタでのダイオキシン類除去率は 97%以上、ガス態のみでも 88%以上であった。この性能は活性炭吹き込み時のダイオキシン類除去性能と等しい。

運転温度 180 のバグフィルタ上流に活性白土を吹き込んでも、クロロベンゼン、クロロフェノールおよび水銀はあまり除去されない。しかし、この現象はバグフィルタでのダイオキシン類増加の抑制につながる。

活性白土吹き込み時の捕集灰の安息角は、活性炭吹き込み時の捕集灰に比べて小さい。また、捕集灰に活性白土が混入しても、加熱脱塩素化や重金属溶出抑制は従来の運転条件で対応可能である。

第4章 移動層式活性炭吸着塔によるダイオキシン類吸着除去技術の開発

4.1 緒言

廃棄物焼却排ガス中のダイオキシン類を除去する技術として、第1章で述べたように、バグフィルタ上流に活性炭を吹き込む方法¹⁷⁾や酸化触媒を用いる方法²⁵⁾が開発されている。これらの方法を組み合わせることにより、排ガス中のダイオキシン類濃度は $0.1\text{ng}\cdot\text{TEQ}/\text{m}^3\text{N}$ 以下に抑えられる。しかし、これらの技術のみでは高濃度のダイオキシン類が発生する場合や負荷変動する場合の対応が難しいことから、排ガスの高度処理として移動層式活性炭吸着塔が注目されている。

移動層式活性炭吸着塔に関しては、数多くの実験結果が報告されているが^{39),40)}、空間速度SV値が $10,000\text{h}^{-1}$ 以上でおこなわれた実験は少ない。

本章では、SV値 $10,000\text{h}^{-1}$ 以上の固定床の小型活性炭吸着塔に都市ごみ焼却炉排ガスを通気し、ダイオキシン類吸着除去性能に対する通ガス時間や活性炭充填量の影響を調べた。さらに、ダイオキシン類以外の吸着物質も測定し、それらの吸着量とダイオキシン類吸着除去性能の関係について調べた。

4.2 実験

4.2.1 実験方法

使用した活性炭は第一燃料工業株式会社製No.184であり、その性状はTable 4-1に示すとおりである。

実験装置の概略図をFig.4-1に、実験条件をTable 4-2に示す。実験は、都市ごみ焼却施

Table 4-1 Characteristics of activated carbon *

Valid particle diameter	[mm]	6.8
Diameter range	[mm]	6.2-7.0
Packing density	[kg/m ³]	470
Particle density	[kg/m ³]	720
Particle surface area	[m ² /m ³]	570
Void	[-]	0.35
BET surface area	[m ² /g]	772
Langmuir surface area	[m ² /g]	987
BJH surface area for pores of 2-50nm in diameter	[m ² /g]	181
Pore volume for pores of 2-50nm in diameter	[cm ³ /g]	0.208

* : This activated carbon is the same as AC32 on Table 2-1.

設の湿式洗煙塔後流にある再加熱器出口の排ガスを小型活性炭吸着塔に通気しておこなった．この排ガスにはばいじんが $10\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N}}$ 程度含まれているため，排ガス採取口に $100\text{ }\mu\text{m}$ の金網を設け，排ガス中のばいじんを除いた．除じん後の排ガス成分をTable 4-3に示す．

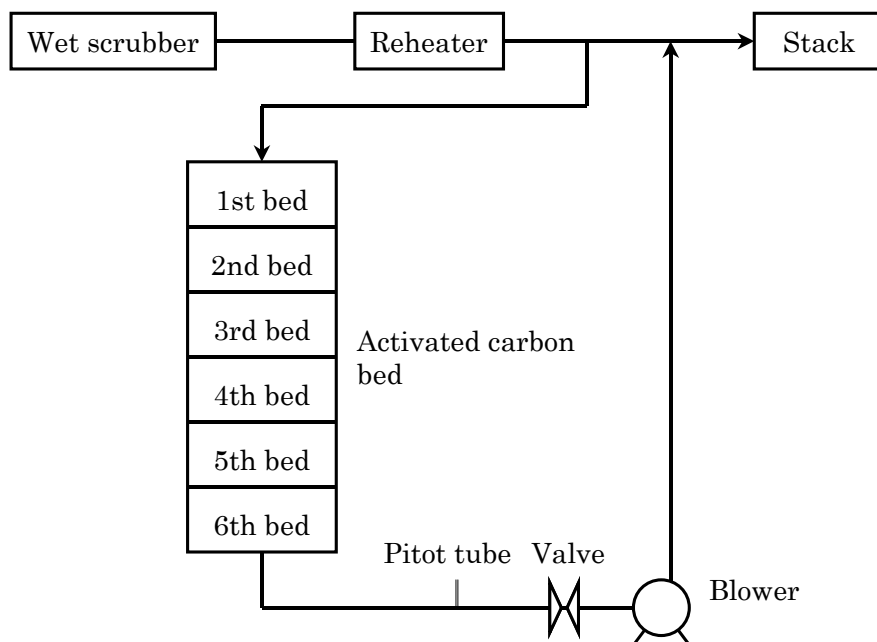


Fig.4-1 Schematic diagram of the experimental apparatus

Table 4-2 Gas conditions for the experiment

Gas temperature	[$^{\circ}\text{C}$]	170
Gas flow rate	$[\text{m}^3_{\text{N}}/\text{h} \cdot \text{wet}]$	11
Superficial gas velocity in a tower	$[\text{m}/\text{s}]$	0.55
Space velocity of the outlet of activated carbon bed	$[\text{h}^{-1}]$	2,600
Adsorption period	$[\text{h}]$	3,600

Table 4-3 Composition of the inlet flue gas of activated carbon bed*

H_2O	$[\% \cdot \text{wet}]$	22
O_2	$[\% \cdot \text{dry}]$	10.7-12.6
Dioxins	$[\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}} \cdot \text{dry}]$	42-290
Dioxins (TEQ)	$[\text{ng} \cdot \text{TEQ}/\text{m}^3_{\text{N}} \cdot \text{dry}]$	0.62-4.1
Chlorobenzenes	$[\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}} \cdot \text{dry}]$	2.7-45
Chlorophenols	$[\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}} \cdot \text{dry}]$	0.36-6.7
Mercury	$[\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}} \cdot \text{dry}]$	4.3-40
SO_2	$[\text{ppm} \cdot \text{dry}]$	14
HCl	$[\text{ppm} \cdot \text{dry}]$	25

* : The concentration except H_2O and O_2 is the value modified at O_2 12%.

活性炭吸着塔には、内径107mm、長さ720mmのステンレス管を6段に分割し、各段の容器の底に目開き2mmの金網を張ったものを用いた。活性炭はそれぞれの容器に均等に充填し、全体で2kg充填した。排ガス流量はブロワ手前のバルブにより調整し、吸着塔後流の配管に設けたピトー管によって測定した。充填層温度はマントルヒータを用いて170℃に制御した。

4.2.2 各物質の分析方法

排ガス計測は主に吸着塔入口、活性炭充填層3段目出口および吸着塔出口の3カ所でおこない、通ガス3,600時間では充填層1段目出口や2段目出口でもおこなった。また通ガス初期においては、各段の活性炭充填量を少なくした状態でも排ガス計測をおこなった。活性炭に吸着された物質の分析は、各段の活性炭をそれぞれ十分に混合した後、各段から数g採取しておこなった。分析した物質はダイオキシン類、クロロベンゼン、クロロフェノール、水銀、硫黄および塩素である。

ダイオキシン類の分析は、1997年旧厚生省発行の「廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定分析マニュアル」に則った。なお、活性炭中のダイオキシン類分析ではソックスレ抽出を32時間おこなった。ダイオキシン類は、分解能が10,000以上である二重収束形重量分析計を用いて、4～8塩素化のポリ塩化ジベンゾパラジオキシンとポリ塩化ジベンゾフランを分離定量し、毒性当量(本章では、TEQとして略記)は毒性等価係数(International-TEF (1988))を用いて算出した。クロロベンゼンとクロロフェノールの分析は、ダイオキシン類分析用に調整した試料の一部を用いておこなった。水銀、硫黄および塩素の分析は、従来の日本工業規格に定められた分析法に則った。なお、硫黄および塩素については、それぞれ二酸化硫黄(本章では、SO₂として略記)と塩化水素(本章では、HClとして略記)に換算した値を用いた。

排ガス中の各成分について、本章では、水分以外はすべて乾きベースで表し、また水分と酸素濃度以外は酸素12%換算値で表した。さらに、活性炭の各成分の吸着量については、後述するように、通ガスにしたがって、活性炭重量が増加することから、初期に充填した活性炭重量に対する物質質量で表した。

4.3 実験結果および考察

4.3.1 ダイオキシン類吸着除去性能

排ガス中のダイオキシン類濃度の経時変化をFig.4-2に示す。吸着塔入口のダイオキシン類濃度は $0.62 \sim 4.1 \text{ ng-TEQ/m}^3\text{N}$ に対し、SV値 $5,100 \text{ h}^{-1}$ に相当する充填層3段目出口のダイオキシン類濃度は、3,600時間通ガスしても $0.1 \text{ ng-TEQ/m}^3\text{N}$ 以下を維持した。

SV値とダイオキシン類吸着除去率の関係をFig.4-3に示す。通ガス初期ではSV値 $21,000 \text{ h}^{-1}$ で99%以上のダイオキシン類吸着除去率が得られた。しかし通ガスに伴って、高SV値側のダイオキシン類吸着除去率は低下し、通ガス3,600時間ではSV値 $15,000 \text{ h}^{-1}$ で97%であった。

充填層各段のダイオキシン類吸着量の経時変化をFig.4-4に示す。ダイオキシン類は充填層1段目にほとんど吸着されており、2段目以降の吸着量は極めて少ない。これはダイオキシン類吸着が充填層1段目でほとんど完了していることを意味しており、またダイオキシン類吸着除去率がSV値 $15,000 \text{ h}^{-1}$ に相当する充填層1段目出口で97%であった結果と符合する。

4.3.2 クロロベンゼンおよびクロロフェノール吸着除去性能

SV値 $5,100 \text{ h}^{-1}$ におけるクロロベンゼン吸着除去率とクロロフェノール吸着除去率の経

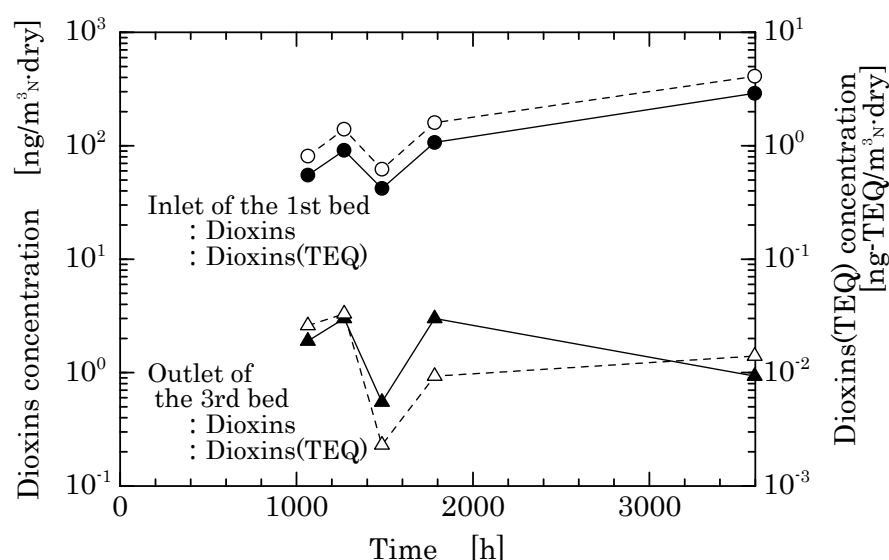


Fig.4-2 Dioxins and dioxins(TEQ) concentration of the inlet flue gas of the 1st bed and the outlet flue gas of the 3rd bed

時変化をFig.4-5に示す．また，充填層各段のクロロベンゼン吸着量とクロロフェノール吸着量の経時変化をFigs.4-6 and 4-7にそれぞれ示す．

吸着塔入口のクロロベンゼン濃度は $2.7 \sim 45 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ ，クロロフェノール濃度は $0.36 \sim 6.7 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ に対し，SV値 $5,100\text{h}^{-1}$ におけるクロロベンゼン吸着除去率は通ガス3,600時間で86%，クロロフェノール吸着除去率は97%であり，クロロベンゼン吸着除去率の方が低い．

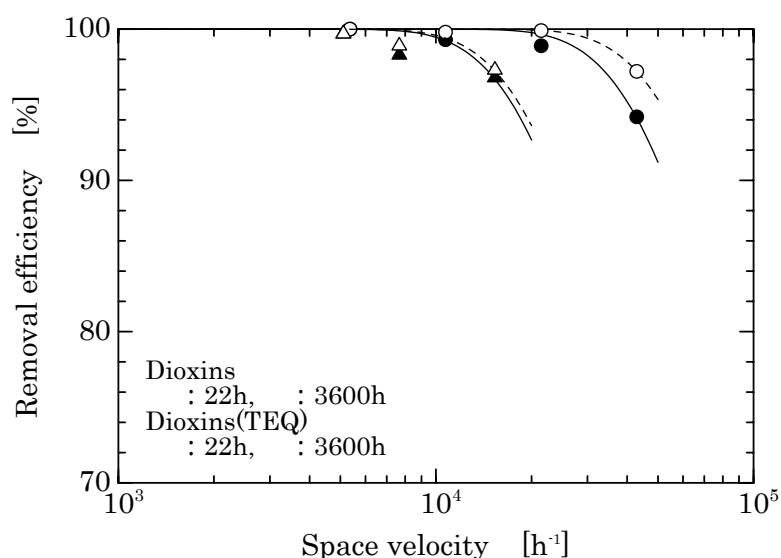


Fig.4-3 Removal efficiency of dioxins and dioxins(TEQ) after 22h and 3,600h

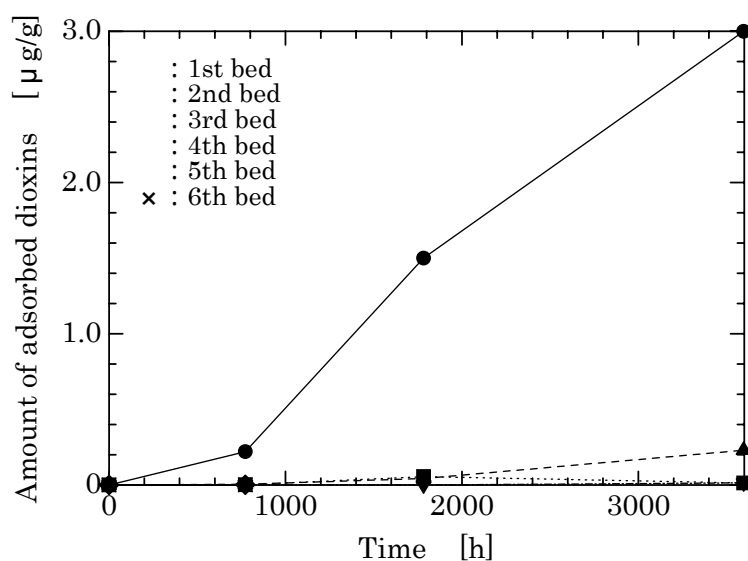


Fig.4-4 Amount of dioxins adsorbed on each packed bed

また，クロロベンゼンは通ガス3,600時間で充填層6段目まで達したが，クロロフェノールは充填層6段目には達していない．これはクロロベンゼンがクロロフェノールよりも先に平衡吸着に近づいたためである．このように，クロロフェノール吸着が後段まで進まないのは，活性炭のクロロフェノールに対する吸着能力がクロロベンゼンに対する吸着能力と比べて同等以上であるためと推測する．クロロフェノールに対する吸着能力が小さい場合

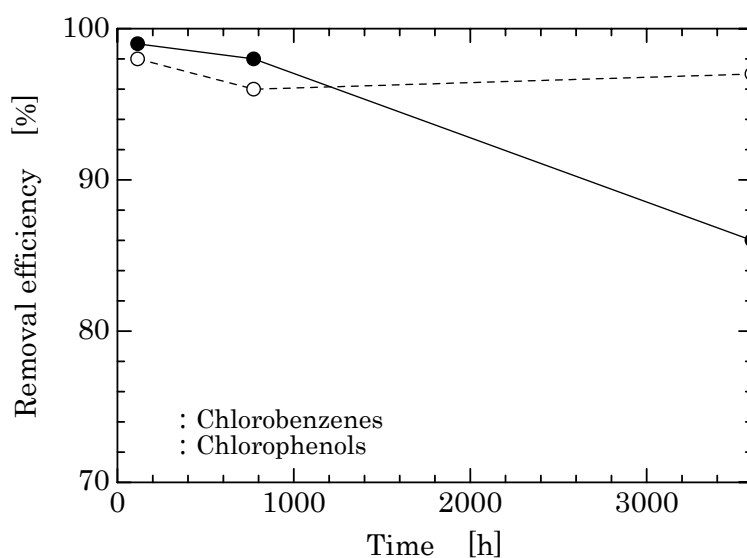


Fig.4-5 Removal efficiency of chlorobenzenes and chlorophenols at space velocity $5,100\text{h}^{-1}$

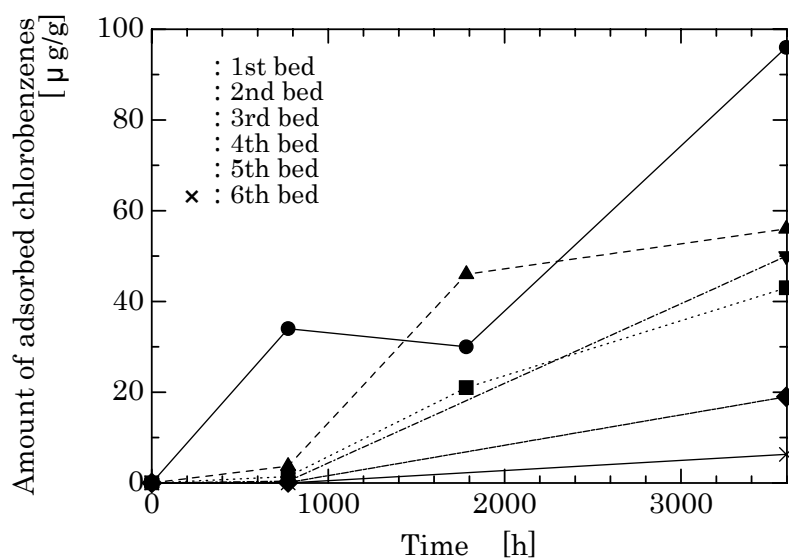


Fig.4-6 Amount of chlorobenzenes adsorbed on each packed bed

には，クロロフェノールはクロロベンゼンと同じように後段まで吸着されるか，あるいはクロロベンゼンに押し出される形でむしろ後段側に吸着されるからである．充填層内のクロロフェノールの吸着分布はダイオキシン類の吸着分布に似ている．

4.3.3 水銀吸着除去性能

SV値 $5,100\text{h}^{-1}$ における水銀吸着除去率の経時変化をFig.4-8に示す．吸着塔入口の水銀濃度は $4.3 \sim 40 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ に対し，SV値 $5,100\text{h}^{-1}$ での水銀濃度は通ガス770時間までは $1 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ 以下であり，水銀吸着除去率は77%以上であった．しかし通ガス3,600時間では，水銀吸着除去率は60%程度まで低下した．

充填層各段の水銀吸着量をFig.4-9に示す．充填層各段の水銀吸着量は通ガス770時間では充填層1段目，2段目と順次減少し，4段目以降にはほとんどなかった．しかし通ガス3,600時間では，充填層3段目の吸着量が一番多く，6段目にも吸着が確認できた．これは活性炭が水銀以外の物質も吸着し，それによって水銀が置換脱離したためと推測する．また，このように水銀吸着が活性炭後段側まで進行したため，水銀吸着除去率が低下したと考える．

4.3.4 SO_2 吸着除去性能

吸着塔入口の SO_2 濃度は14ppm程度に対し，SV値 $2,600\text{h}^{-1}$ における SO_2 吸着除去率は通ガス3,600時間で50%程度であった．

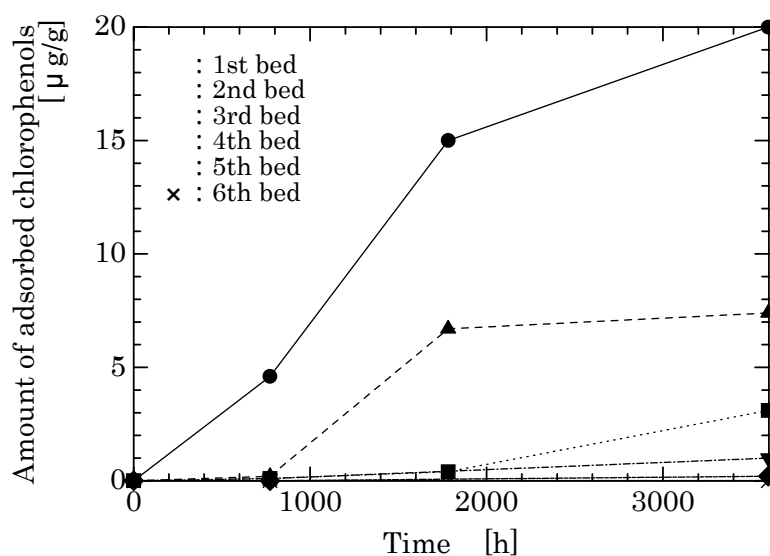


Fig.4-7 Amount of chlorophenols adsorbed on each packed bed

充填層各段のSO₂吸着量の経時変化をFig.4-10に、充填層各段のSO₂吸着量と活性炭重量の関係をFig.4-11に示す。

SO₂吸着量は充填層前段側の方が多い傾向にあるが、比較的早い通ガス時間から後段側にも吸着が確認できた。また通ガスにしたがい、各段に充填した活性炭の重量は増加し、特に充填層1段目は通ガス時間3,600時間で1.56倍まで増加し、さらに増加する傾向にあった。この重量増加は、活性炭充填位置や通ガス時間の違いに関係なく、SO₂吸着量に比例

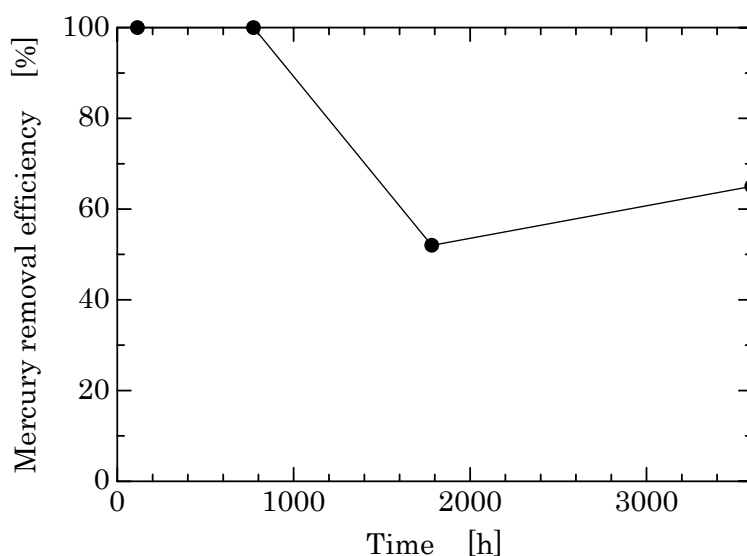


Fig.4-8 Mercury removal efficiency at space velocity 5,100h⁻¹

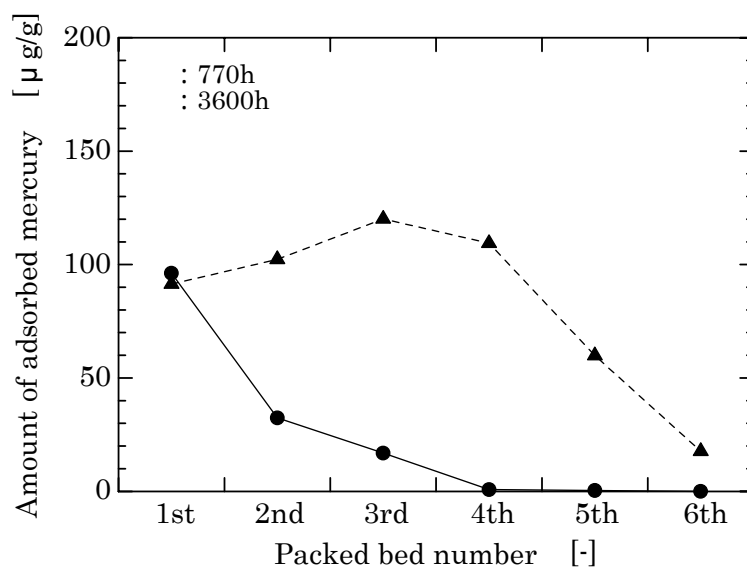


Fig.4-9 Amount of mercury adsorbed on each packed bed

している．吸着された硫黄のほとんどはEq.(4-1)に示すように，活性炭内で酸化・吸水して硫酸の形で存在する⁴¹⁾．本実験から，吸収水係数 a は1.25と算出できる．

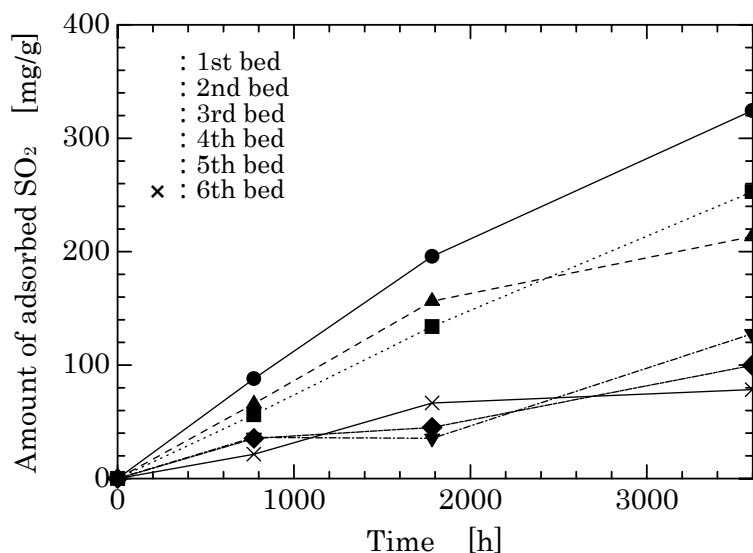
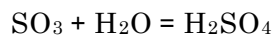
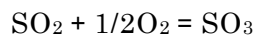


Fig.4-10 Amount of SO₂ adsorbed on each packed bed

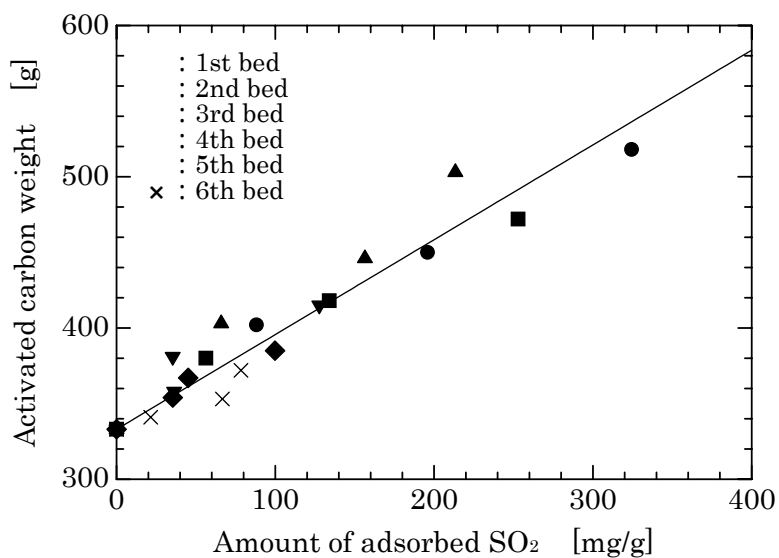


Fig.4-11 Relation between amount of adsorbed SO₂ and activated carbon weight on each packed bed

4.3.5 HCl吸着除去性能

吸着塔入口のHCl濃度は25ppm程度に対し、SV値2,600h⁻¹におけるHCl吸着除去率は通ガス1,780時間で20%程度であった。

充填層各段のHCl吸着量をFig.4-12に示す。HClは通ガス770時間でも充填層6段目まで達しており、その吸着量は後段ほど高い傾向にあった。さらに、通ガスすると、吸着量は全体的に減少した。水銀と同様に、活性炭が他物質を吸着したため、HClが置換脱離したものと推測する。

4.3.6 ダイオキシン類吸着除去性能に対する各種排ガス成分吸着量の影響

通ガス3,600時間における、充填層各段の各種排ガス成分吸着量と充填層各段出口での排ガス中のダイオキシン類濃度の関係をFig.4-13に示す。なお、HCl吸着量は通ガス1,780時間の測定値を代用した。

ダイオキシン類以外の物質が多量に吸着されているにも係わらず、ダイオキシン類は十分に吸着除去され、SV値5,100h⁻¹でも0.1ng-TEQ/m³N以下を維持した。

4.4 結言

移動層式活性炭吸着塔のダイオキシン類吸着除去性能を固定床の小型活性炭吸着塔に都市ごみ焼却炉排ガスを通気する方法により検証し、以下の点を明らかにした。

吸着塔入口のダイオキシン類濃度が0.62～4.1ng-TEQ/m³Nに対し、SV値5,100h⁻¹に

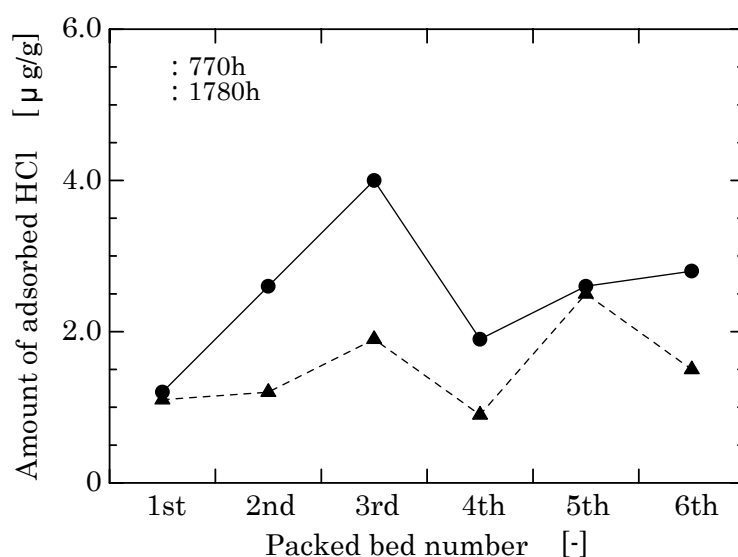


Fig.4-12 Amount of HCl adsorbed on each packed bed

おける排ガス中のダイオキシン類濃度は，3,600時間通ガスしても $0.1\text{ ng-TEQ/m}^3\text{N}$ 以下を維持した．また，クロロベンゼン，クロロフェノールなどの他物質が吸着された状態でも，高いダイオキシン類吸着除去性能を得ることができた．

吸着塔入口のクロロベンゼン濃度が $2.7 \sim 45\text{ }\mu\text{ g/m}^3\text{N}$ ，クロロフェノール濃度が $0.36 \sim 6.7\text{ }\mu\text{ g/m}^3\text{N}$ に対し，SV値 $5,100\text{ h}^{-1}$ におけるクロロベンゼン吸着除去率は通ガス3,600時間で86%，クロロフェノール吸着除去率は97%であった．

吸着塔入口の水銀濃度が $4.3 \sim 40\text{ }\mu\text{ g/m}^3\text{N}$ に対し，SV値 $5,100\text{ h}^{-1}$ での水銀濃度は通ガス770時間までは $1\text{ }\mu\text{ g/m}^3\text{N}$ 以下であり，水銀吸着除去率は77%以上であった．しかし通ガス3,600時間では，水銀吸着除去率は60%程度まで低下した．また，他物質の吸着により，水銀は置換脱離した．

吸着塔入口の SO_2 濃度が14ppm程度に対し，SV値 $2,600\text{ h}^{-1}$ における SO_2 吸着除去率は通ガス3,600時間で50%程度であった．また通ガスにしたがい，活性炭重量は最大1.56倍まで増加した．この重量増加は SO_2 吸着量に比例している．

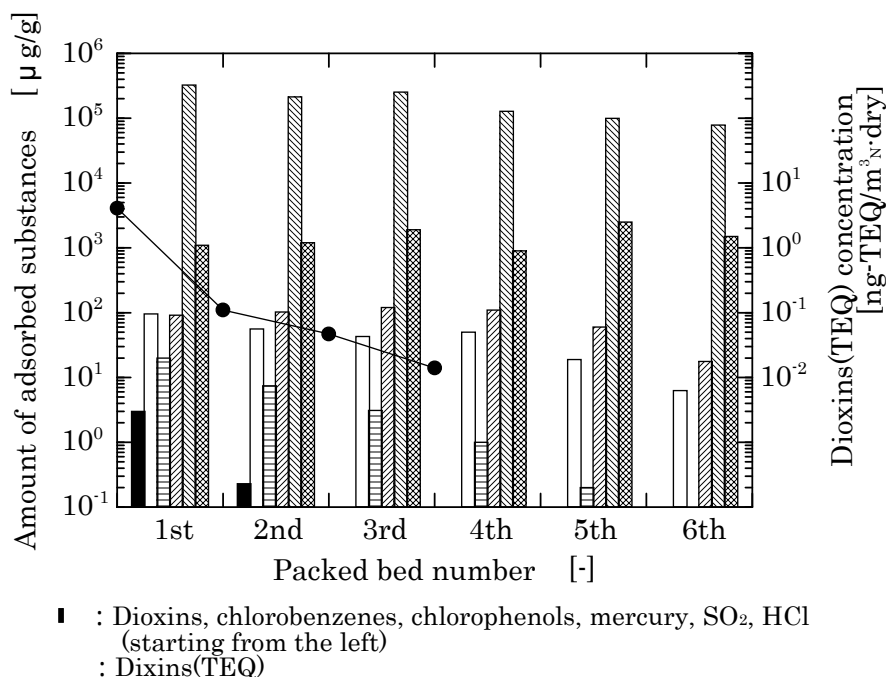


Fig.4-13 Amount of dioxins, chlorobenzenes, chlorophenols, mercury, SO_2 and HCl adsorbed on each packed bed, and dioxins(TEQ) concentration of the inlet and outlet flue gas of each packed bed

吸着塔入口のHCl濃度が25ppm程度に対し，SV値 $2,600\text{h}^{-1}$ におけるHCl吸着除去率は通ガス1,780時間で20%程度であった．また，他物質の吸着により，水銀と同様に，HClも置換脱離した．

第5章 活性炭のダイオキシン類吸着除去性能の推定

5.1 緒言

活性炭を用いたダイオキシン類吸着除去技術には、バグフィルタ上流への活性炭の吹き込みや移動層式活性炭吸着塔がある。これらの技術を実用化するためには、様々な運転条件での吸着除去性能を推定する必要がある。これまで、このような性能推定したものとして、実験室レベルの基礎実験結果を基に、吸着ポテンシャル理論を用いて液相等温吸着線から気相での吸着量を推定し、かつ総括物質移動係数を推算して、バグフィルタのろ布上の活性炭堆積層でのオクタクロロジベンゾパラジオキシン吸着除去性能を推定した報告がある⁴²⁾。しかし、バグフィルタ上流への活性炭の吹き込みや移動層式活性炭吸着塔に関し、実際の運転条件に対応した状況でダイオキシン類吸着除去性能が推定された報告は少ない。

本論では、活性炭のダイオキシン類吸着特性を把握するため、第2章で活性炭のT₄CDD吸着除去性能を速度論の観点から調べ、また第4章で小型活性炭吸着塔を用いて活性炭のダイオキシン類吸着除去性能を評価した。そこで本章では、第2章と第4章の結果を基に、活性炭とダイオキシン類の吸着平衡関係を求め、活性炭へのダイオキシン類吸着モデルを提示した。さらに、そのモデルを用いて、バグフィルタ上流に活性炭を吹き込む方法や移動層式活性炭吸着塔でのダイオキシン類吸着除去性能を推定した。

5.2 ダイオキシン類吸着モデル

5.2.1 吸着平衡

一般に、単分子層吸着理論に代表される吸着平衡関係は、吸着質濃度が低い範囲ではEq.(5-1)に示す直線平衡系で近似できる。活性炭へのダイオキシン類の吸着平衡は、ダイオキシン類濃度が他成分に比べて極めて少ないため、この直線平衡系に従うとした。

$$q = C \quad (5-1)$$

5.2.2 物質収支

第2章に述べたT₄CDDの物質収支をダイオキシン類に対して同様に適用する。微少時間 t では、微少区間 z での活性炭内部を平均化した仮想ダイオキシン類濃度 C_E 値の変化は小さいため、通ガス時間 t においてEq.(5-2)とEq.(5-3)は積分可能となり、Eq.(5-4)を得ることができる。このとき、粒内物質移動係数(k_s)値、すなわちダイオキシン類が吸

着される活性炭表層厚さはダイオキシン類吸着量に関係なく一定であるとした。

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k A (C - C_E) \quad (5-2)$$

$$u \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (5-3)$$

$$-\ln \frac{C_O - C_E}{C_I - C_E} = \frac{z}{u} \frac{k A}{u} \quad (5-4)$$

5.3 ダイオキシン類吸着除去性能の推定

5.3.1 推定方法

z をガスが通過する t において、ダイオキシン類吸着量が大きく変わらない場合、z 出口のダイオキシン類濃度 C_O 値を Eq.(5-4) から、z での平均ダイオキシン類増加量 \bar{q} 値を Eq.(5-5) から、通ガス時間 t までの平均ダイオキシン類吸着量 \bar{q} 値を Eq.(5-6) から、また C_E 値を Eq.(5-7) からそれぞれ算出することができる。さらに、t 間隔で活性炭層入口から出口にかけて繰り返し計算することにより、通ガス時間 t における活性炭層でのダイオキシン類吸着除去性能を推定することができる。

$$\bar{q} = \frac{u}{z} t (C_I - C_O) \quad (5-5)$$

$$\bar{q} = \int_0^t \bar{q} dt \quad (5-6)$$

$$\bar{q} = C_E \quad (5-7)$$

ここで、Eq.(5-4) の総括物質移動係数 k 値は Eq.(5-8) から³¹⁾、境膜物質移動係数 k_F 値は Eq.(5-9) からそれぞれ算出し³²⁾、また分子拡散係数 D_A 値にはガス温度 150℃、水分 20% を含む空気中での T₄CDD の D_A 値 1.2 × 10⁻⁵ m²/s を用い、D_A 値の温度依存性は Eq.(5-10) が適用できるものとした³³⁾。

$$k^{-1} = k_F^{-1} + (k_S)^{-1} \quad (5-8)$$

$$k_F = 0.357 \frac{u}{Sc^{2/3}} Re^{-0.359} \quad (3 < Re < 900) \quad (5-9)$$

$$D_A = \frac{0.044 T^{1.5} \sqrt{\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j}}}{P (V_i^{1/3} + V_j^{1/3})^2} \quad (5-10)$$

5.3.2 活性炭のダイオキシン類吸着容量の推定

(1)推定条件

第4章の小型活性炭吸着塔による排ガス中のダイオキシン類吸着除去実験では、6段に分けた活性炭各層のダイオキシン類吸着量が定期的に測定されている。そこで、 t が1秒、 z が4mmの条件で、Eqs.(5-4)、(5-5)、(5-6) and (5-7)を繰り返し計算し、さらに吸着係数値を試行錯誤的に変えて、値を610,000m³/kgに決定し、このときの活性炭層のダイオキシン類吸着分布の推定値を測定値と比較した。推定に用いた活性炭物性値、吸着性能定数および実験条件をTable 5-1に示す。なお、入口ダイオキシン類濃度には各期間での平均ダイオキシン類濃度を用いた。この平均ダイオキシン類濃度には、実験終了時点でもダイオキシン類吸着は充填層4段目で完了し、その後段ではダイオキシン類が吸着されていなかったことから、ダイオキシン類は4段目までにすべて捕集されていると考え、各期間における活性炭の全ダイオキシン類吸着量をその期間の全通ガス流量で除した値を用いた。

Table 5-1 Experimental conditions on the adsorption tower filled with activated carbon of the fourth chapter*

Characteristics of activated carbon				
Valid particle diameter	[mm]	6.8		
Packing density	[kg/m ³]	470		
Particle density	[kg/m ³]	720		
Particle surface area	[m ² /m ³]	570		
Void	[-]	0.35		
BET surface area	[m ² /g]	772		
Langmuir surface area	[m ² /g]	987		
BJH surface area for pores of 2-50nm in diameter	[m ² /g]	181		
Pore volume for pores of 2-50nm in diameter	[cm ³ /g]	0.208		
(k_s) value	[m/s]	0.72		
value	[m ³ /kg]	610,000		
Gas conditions for the experiment				
Gas temperature	[]	170		
Superficial gas velocity in the tower	[m/s]	0.55		
Space velocity of the outlet of activated carbon bed	[h ⁻¹]	2,600		
Adsorption period	[h]	770	1,780	3,600
Inlet gaseous dioxins concentration				
(The mean concentration during each adsorption period)	[ng/m ³ _N ·dry]	11	34	35

* : This activated carbon is the same as AC32 on Table 2-1.

(2)推定結果

ダイオキシン類吸着分布の測定値と推定値の比較をFig.5-1に示す。

推定値は測定値を再現していることから、実際の現象は本モデルで精度よく推定可能であるといえる。また、Okajima et al.は同様の実験によって、Langmuir比表面積が $260\text{m}^2/\text{g}$ の活性炭および $1,250\text{m}^2/\text{g}$ の活性炭の値は、ガス温度 150°C ではそれぞれ $80,000\text{m}^3/\text{kg}$ 、 $640,000\text{m}^3/\text{kg}$ であると報告している⁴⁰⁾。本推定に用いた活性炭のLangmuir比表面積は、Table 5-1に示すように $987\text{m}^2/\text{g}$ であり、値は $610,000\text{m}^3/\text{kg}$ である。本推定値とこれらの報告値はガス温度が違う状況であるものの、概ね一致している。

後述するダイオキシン類吸着除去性能の推定において、使用する活性炭や活性炭の値はEq.(5-11)に示すように、細孔径 $2\sim 50\text{nm}$ のBJH比表面積に比例するとして算出した。これは、2,3,7,8-位に置換塩素をもつダイオキシン類の分子径が $1.4\text{nm}\times 0.7\text{nm}\times 0.4\text{nm}\sim 1.4\text{nm}\times 1.0\text{nm}\times 0.4\text{nm}$ の範囲にあること、活性炭の細孔面積は細孔径 50nm 以下の細孔面積でほとんど表現できること、また活性炭へのダイオキシン類の吸着平衡に単分子層吸着が基本である直線平衡系を適用していることを考慮したものである。

$$q_{AC} = 610000 \frac{PA_{AC}}{181} \quad (5-11)$$

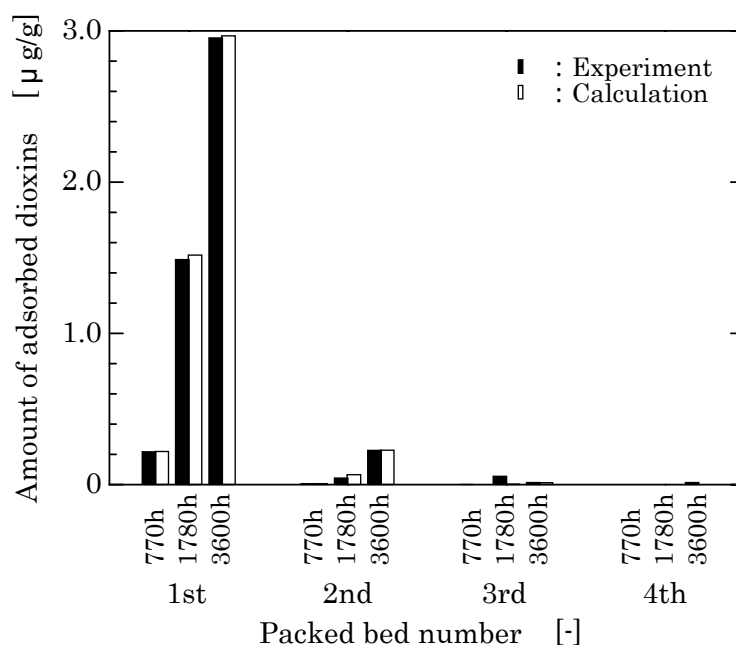


Fig.5-1 Experimental values and calculated values of amount of dioxins adsorbed on each packed bed

5.3.3 バグフィルタでのろ過速度および粉体堆積量と圧力損失の関係

(1)実験方法

外径130mm，長さ960mmの円筒型のろ布を9本設置できる小型バグフィルタを用いて，バグフィルタの圧力損失に対するろ過速度およびろ布上の粉体堆積量の影響を調べた．実験に使用したろ布はポリイミド系ろ布である．

実験条件をTable 5-2に示す．実験は，水分20%を含む170℃の加熱空気に粉体を吹き込み，それをバグフィルタに通気し，バグフィルタ前後の差圧を測定する方法によりおこなった．用いた粉体は活性炭(平均粒子径：11 μm)，ケイソウ土(平均粒子径：10 μm)および活性白土(平均粒子径：22 μm)を所定割合で混合したものである．

(2)実験結果の評価指標

バグフィルタの圧力損失 P_{BF} 値は，ろ布の圧力損失 P_F 値と粉体堆積層の圧力損失 P_D 値の和で表すことができる．ここで， P_F 値はガス粘度 μ_G 値とろ過速度 u_F 値のみに依存し，また P_D 値は μ_G 値，粉体堆積量 m_D 値および u_F 値の関数であるとする， P_{BF} 値はEq.(5-12)のようになる．

$$P_{BF} = P_F + P_D = 10^{-3} \left(1 + m_D^{n1} \right) \mu_G u_F^{n2} \quad (5-12)$$

(3)実験結果

170℃での u_F 値と P_F 値の関係をFig.5-2に示す． P_F 値は u_F 値の1.32乗に比例し，値は 5.27×10^6 と近似できる．

170℃での m_D 値と P_D 値の関係について，Run1の実験結果をFig.5-3に例示する． P_D 値は m_D 値の1.15乗に比例し，値はTable 5-2に示すように，粉体の種類によって異

Table 5-2 Operating conditions to examine characteristics of the bag filter

Gas conditions				
Gas temperature [℃]	170			
Filtration rate [m/min]	0.60-1.5			
Component gases	Air 80%, H ₂ O 20%			
Mixing ratio	Run1	Run2	Run3	Run4
Activated carbon	1	1	1	1
Diatomaceous silica	0	1	0	1
Activated clay	0	0	1	1
value [(m ² /kg) ^{1.15} · (min/m) ^{1.32} /s]	1.46×10^8	1.15×10^8	9.60×10^7	9.86×10^7

なり , $9.60 \times 10^7 \sim 14.6 \times 10^7$ の範囲で近似できる . なお , Fig.5-3 の近似線は , Eq.(5-12) に本実験で得られた近似値を代入して求めたものである .

(4)ろ布に堆積する粉体の有効粒子径

P_D 値はEq.(5-13)のKozeny-Carman式からも表現できる . なお , Eq.(5-12)において

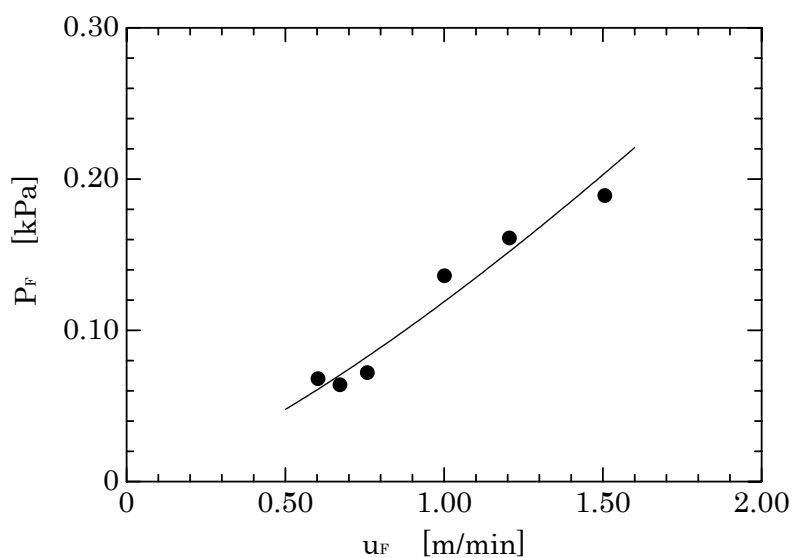


Fig.5-2 Relation between u_F and P_F

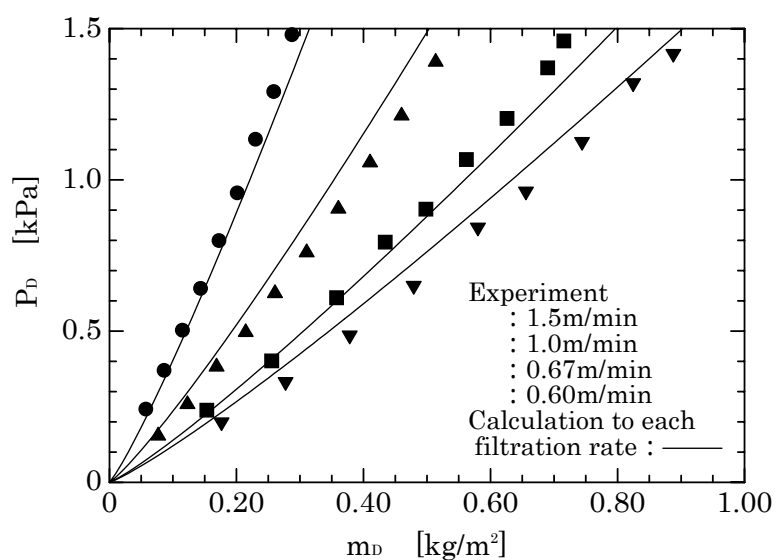


Fig.5-3 Relation between m_D and P_D on each filtration rate
; Run1(Activated carbon 100%)

m_D 値や u_F 値がそれぞれ1.15乗と1.32乗に比例しているのは, Eq.(5-13)における空隙率値を含めて近似したためと考える。

$$P_D = \frac{0.003(1 - \epsilon)^3 m_D \mu_G u_F}{d^2 \epsilon^3 S} \quad (5-13)$$

Eq.(5-13)における ϵ 値が0.34, m_D 値が0.01 ~ 1.0kg/m², および u_F 値が0.4 ~ 4.3m/min の範囲にあるとき, 有効粒子径 d 値はRun1 ~ Run4では20 ~ 30 μ mになる。これらの値は使用した粉体の平均粒子径の2倍程度であることから, ろ布上では数粒の粉が凝集した状態で存在していると推測できる。このことから, 後述するダイオキシン類吸着除去性能の推定において, バグフィルタに堆積する粉体の d 値には25 μ mを用いた。

5.3.4 バグフィルタ上流への活性炭吹き込みによるダイオキシン類吸着除去性能の推定

(1)推定条件

活性炭へのダイオキシン類吸着を以下に示す3つの過程に分け, それぞれについて t が1秒の条件でEqs.(5-4), (5-5), (5-6) and (5-7)を繰り返し計算することにより, ダイオキシン類吸着除去性能を推定した。推定に用いたバグフィルタの運転条件をTable 5-3に, その概略図をFig.5-4に示す。ここで, Case Aは活性炭を想定し, Case Bはダイオキシン類吸着除去性能がCase Aの活性炭よりも低い活性コークスを想定している。なお, 過程3における z は0.1 ~ 13nmの範囲にあり, この値は活性炭吹き込み量の違いや後述する m_D 値の時間変化によって変動する。

過程1：煙道内での吸着

(活性炭が煙道に吹き込まれてからバグフィルタに到達するまでの間)

過程2：バグフィルタ空間での吸着

(バグフィルタ内でろ布上の粉体堆積層に到達するまでの間)

過程3：粉体堆積層での吸着

(ろ布上の粉体堆積層を通過する間)

本推定における k_F 値はEq.(5-14)から求めた。このとき, 過程1と過程2におけるSh数は単球に対してモデル化されたEq.(5-15)⁴³⁾から, 過程3におけるSh数はEq.(5-16)⁴⁴⁾からそれぞれ求め, 排ガスと活性炭との相対速度はEq.(5-17)から求めた⁴⁵⁾。なお, Eqs.(5-16) and (5-17)の適用範囲は本推定条件から外れているが, 本式が適用できるものとし, 特に過程3の k_F 値の算出に関しては, Re数が小さいと単球モデルに近づくと考え, Eq.(5-9)ではな

く，Eqs.(5-14) and (5-16)を用いた．また過程2の排ガス速度には，バグフィルタ内のガス流れは上向きに一様であるとして，バグフィルタ内の平均上昇速度を用い，バグフィルタ内の滞留時間はバグフィルタ空間容積を排ガス流量で除した値を用いた．

$$k_F = Sh \frac{D_A}{d} \quad (5-14)$$

$$Sh = 2 + 0.6Re^{0.5}Sc^{1/3} \quad (5-15)$$

$$Sh = 2 + 1.1Re^{0.6}Sc^{1/3} \quad (3 < Re < 10000) \quad (5-16)$$

$$u_S = u_G \left(1 - 0.0637d^{0.3} s^{0.5} \right) \quad (5-17)$$

($u_G = 20 \sim 36 \text{m/s}$, $d = 0.4 \sim 8.4 \text{mm}$, $s = 1050 \sim 1810 \text{kg/m}^3$)

Table 5-3 Operating conditions of the bag filter with injected adsorbent*

		Case A Activated carbon	Case B Activated charcoal
Characteristics of adsorbent			
Valid particle diameter	[mm]	0.025	0.025
Packing density	[kg/m ³]	650	710
Particle density	[kg/m ³]	980	1,100
Particle surface area	[m ² /m ³]	160,000	160,000
Void	[-]	0.34	0.34
BET surface area	[m ² /g]	888	399
BJH surface area for pores of 2-50nm in diameter	[m ² /g]	269	89
(k_s) value	[m/s]	2.2	1.5
value	[m ³ /kg]	910,000	300,000
Gas conditions			
Gas temperature	[]	170	
Gas flow rate	[m ³ _N /h•wet]	80,000	
Gas velocity in the upstream duct to the bag filter	[m/s]	13	
Mean gas velocity before filtration in the bag filter	[m/s]	0.91	
Mean filtration rate	[m/min]	0.84	
Residence time in the upstream duct to the bag filter	[s]	2	
Residence time before filtration in the bag filter	[s]	5	
Component gases		Air 80% , H ₂ O 20%	
Inlet gaseous dioxins concentration	[ng/m ³ _N •dry]	100	
Reynolds number	[-]	< 1	
Amount of adsorbent injected per unit of gas volume	[mg/m ³ _N •wet]	0-200	
Amount of filter aid injected per unit of gas volume	[mg/m ³ _N •wet]	150	
Amount of slaked lime injected per unit of gas volume	[g/m ³ _N •wet]	0.97	
Inlet fly ash concentration	[g/m ³ _N •dry]	2.0	
Maximum pressure	[kPa]	0.98	
Number of the pulse units	[-]	37	
value used in Eq.(5-18)	[(m ² /kg) ^{1.15} •(min/m) ^{1.32} /s]	9.86 × 10 ⁷	

* : Activated carbon used in Case A is the same as AC41 on Table 2-1, activated charcoal used in Case B is the same as ACH3 on Table 3-1.

過程3における通ガス時間 t での u_F 値, m_D 値および P_{BF} 値はEqs.(5-18), (5-19), (5-20) and (5-21)を繰り返し計算することにより算出した。Eq.(5-18)は, それぞれのろ布列の P_{BF} 値はすべて等しいという関係に基づいている。Eq.(5-19)は平均ろ過速度と各ろ布列での u_F 値の関係を示している。これらの式を用いて, まず通ガス時間 t における u_F 値および P_{BF} 値を算出した。次にEq.(5-20)から, 通ガス時間 $t \sim t + \Delta t$ 間では u_F 値は一定であるとみなして, この間における各ろ布列の粉体堆積増加量を算出し, さらにEq.(5-21)から m_D 値を算出した。なお, ここで求めた u_F 値および m_D 値は, k_F 値の算出やEqs.(5-4), (5-5), (5-6) and (5-7)の繰り返し計算に反映させた。また, ダイオキシン類吸着除去率 x 値は各ろ布列で u_F 値が異なることから, Eq.(5-22)を用いて算出した。

$$P_{BF(t)} = 10^{-3} \left(\mu_G + m_{D(t,i)}^{1.15} \right) u_{F(t,i)}^{1.32} \quad (i=1 \sim N) \quad (5-18)$$

$$\overline{Nu_F} = \sum_{i=1}^N u_{F(t,i)} \quad (5-19)$$

$$A_{BF} m_{D(t+\Delta t, i)} = Q \cdot t \frac{u_{F(t,i)}}{\overline{Nu_F}} \quad (i=1 \sim N) \quad (5-20)$$

$$m_{D(t+\Delta t, i)} = \int_0^{t+\Delta t} m_{D(t,i)} dt \quad (i=1 \sim N) \quad (5-21)$$

$$\overline{Nu_F} x(t) = \sum_{i=1}^N u_{F(t,i)} x_{(t,i)} \quad (5-22)$$

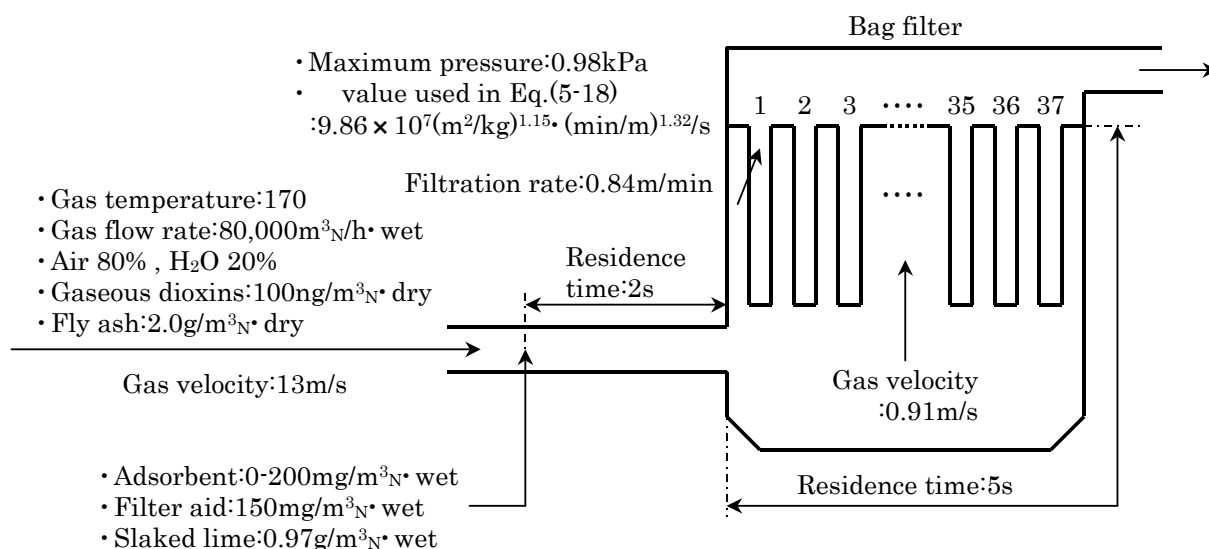


Fig.5-4 Schematic diagram of the operating conditions of the bag filter with injected adsorbent

ろ布に堆積している粉体の払い落としは、 P_{BF} 値が所定の値になった時点で、 m_D 値が最も大きいろ布列のパルスが作動しておこなわれ、このときの m_D 値はゼロになるとした。

(2)推定結果

通ガス時間 t を基準にしたとき、あるろ布列での u_F 値ならびに m_D 値の経時変化を Fig.5-5 に、Case A の活性炭が吹き込まれてから過程3までのガス態ダイオキシン類吸着除去率ならびに P_{BF} 値の経時変化を Fig.5-6 に示す。

P_{BF} 値が 0.98kPa に達すると、37 ユニットあるろ布列の中で m_D 値が最も大きいろ布列のパルスが作動し、このろ布列に堆積している粉体はすべて払い落とされる。このとき、パルスを受けたろ布列、すなわち活性炭がほとんど堆積していないろ布列に排ガスが集中して流れるため、ガス態ダイオキシン類吸着除去性能は低下する。その後、通ガスに伴い活性炭が堆積し、ガス態ダイオキシン類吸着除去性能は回復する。

Case A の活性炭が吹き込まれてから過程2までのガス態ダイオキシン類吸着除去率、および活性炭が吹き込まれてから過程3までのパルス作動間で平均したガス態ダイオキシン類の吸着除去率と粒子態ダイオキシン類も合わせた除去率を活性炭吹き込み量に対して整理した。結果を Fig.5-7 に示す。また、本図に実機の測定値を併記する¹⁷⁾。

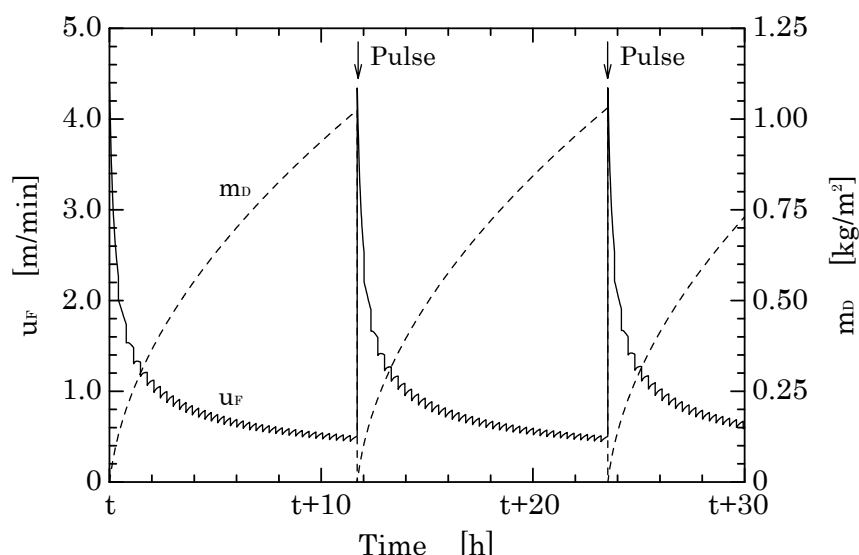


Fig.5-5 u_F and m_D of a pulse unit in the bag filter with injected adsorbent

; Amount of injected adsorbent: 50mg/m³N·wet

活性炭を $50\text{mg}/\text{m}^3\text{N}\cdot\text{wet}$ 吹き込むことにより ,ガス態ダイオキシン類を 95%除去できると推定される . また , 粒子態ダイオキシン類は活性炭を吹き込まなくても , バグフィルタでの集じん操作のみで十分に除去できることから , 粒子態ダイオキシン類とガス態ダイオキシン類の存在比が 9:1 である場合は , 活性炭を吹き込まなくてもバグフィルタで 90%のダイオキシン類除去率が得られる . そのため , 活性炭吹き込み量 $50\text{mg}/\text{m}^3\text{N}\cdot\text{wet}$ での粒子態ダイオキシン類とガス態ダイオキシン類を合わせた全体の除去率は 99%となる . この値は実機データとほぼ一致する .

活性炭が吹き込まれてから過程2までのガス態ダイオキシン類吸着除去率は活性炭吹き込み量が $200\text{mg}/\text{m}^3\text{N}\cdot\text{wet}$ でも 20%以下であり , 過程3までのガス態ダイオキシン類吸着除去率に比べると極めて低い . このことから , 活性炭へのダイオキシン類吸着は主に過程3 , すなわちろ布上の粉体堆積層で進行していると考える .

Case B の活性コークスが吹き込まれてから過程3までのパルス作動間で平均したガス態ダイオキシン類と粒子態ダイオキシン類を合わせた除去率を活性コークス吹き込み量に対して整理した . 結果を Fig.5-7 に示す .

Case B の活性コークスはCase A の活性炭よりも 値が小さいが , ダイオキシン類除去率はほとんど同じである . 本方法ではダイオキシン類吸着量が平衡吸着量に比べて少ない状態 , すなわち C_E 値が無視できる状態で吸着剤が系外に排出されるため , 吸着剤の 値

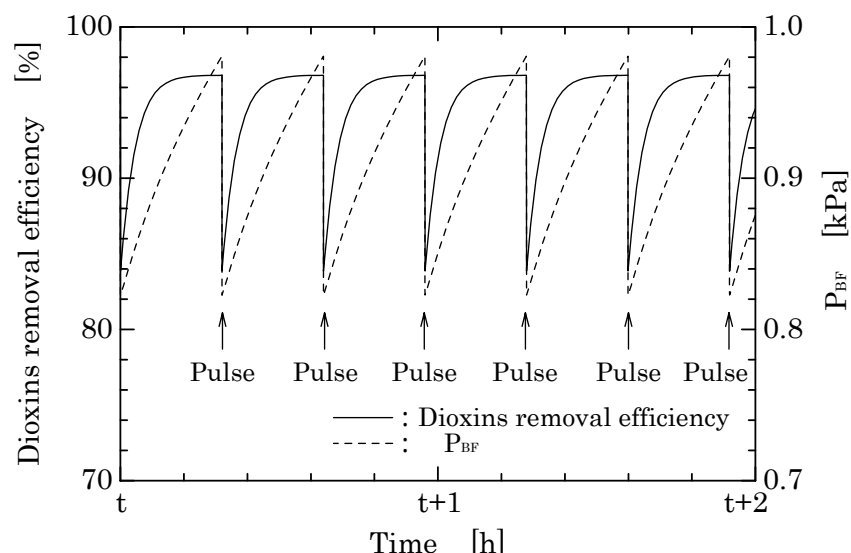


Fig.5-6 Gaseous dioxins removal efficiency by the bag filter with injected activated carbon and P_{BF} ; Case A , Amount of injected activated carbon: $50\text{mg}/\text{m}^3\text{N}\cdot\text{wet}$

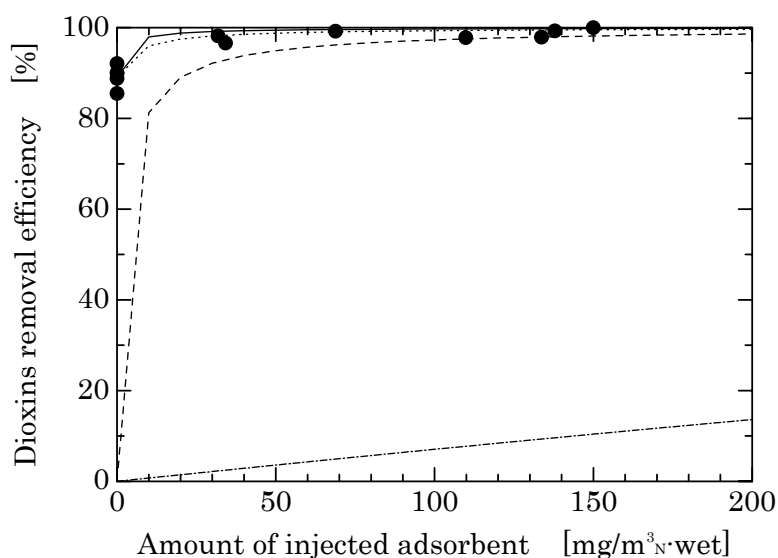
の影響が表れない。

5.3.5 移動層式活性炭吸着塔によるダイオキシン類吸着除去性能の推定

(1)推定条件

移動層式活性炭吸着塔とは第1章で述べたように，成型活性炭の充填層に排ガスを通気してダイオキシン類を吸着除去し，またダイオキシン類が充填層を破過しないように，定期的に充填層を移動させるシステムである。

そこで，空間速度SV値 930h^{-1} の固定床流通系の充填層について， t が1秒， z が4mmの条件で，Eqs.(5-4)，(5-5)，(5-6) and (5-7)を繰り返し計算することにより，充填層内のSV値 $7,430\text{h}^{-1}$ ，SV値 $3,720\text{h}^{-1}$ ，SV値 $1,860\text{h}^{-1}$ および充填層出口におけるダイオキシン類吸着除去性能の経時変化を推定した．推定条件をTable 5-4に示す．ここで，Case A，Case BおよびCase Cはd値の違った活性炭を想定し，Case DはCase Bのd値と同じ活性コ



Experiment
: Gaseous dioxins and dioxins adsorbed on fly ash from the 1st process to the 3rd process
Calculation
Case A (Activated carbon)
——: Gaseous dioxins and dioxins adsorbed on fly ash from the 1st process to the 3rd process
-----: Gaseous dioxins from the 1st process to the 3rd process
- - - - : Gaseous dioxins from the 1st process to the 2nd process
Case B (Activated charcoal)
.....: Gaseous dioxins and dioxins adsorbed on fly ash from the 1st process to the 3rd process

Fig.5-7 Relation between amount of injected adsorbent and dioxins removal efficiency by the bag filter with injected adsorbent

ークスを想定している。なお、 α 値について、本推定でのガス温度は150℃であるが、150℃での α 値が把握されていないため、ガス温度170℃の値を用いた。このため、実際のダイオキシン類吸着除去性能は後述する推定値よりも高くなると予想される。

(2)推定結果

Case B について、各SV値でのダイオキシン類吸着除去率の経時変化をFig.5-8に、各SV値部のダイオキシン類吸着量の経時変化をFig.5-9に示す。ダイオキシン類が0.1%破過する時間はSV値3,720h⁻¹でも16,900時間であり、このときの平衡吸着量は47,000ng/gである。

Case A ~ Case D について、充填層出口におけるダイオキシン類吸着除去率の経時変化をFig.5-10に示す。 d 値が小さくなるにしたがって、ダイオキシン類の破過時間は長くなる。また、Case B とCase D を比較すると、 α 値が大きいCase B の方がダイオキシン類の破過時間は長い。本方法ではダイオキシン類吸着量が平衡吸着量まで達するため、吸着

Table 5-4 Operating conditions of the adsorption tower filled with adsorbent*

		Case A	Case B	Case C	Case D
		Activated carbon			Activated charcoal
Characteristics of adsorbent					
Valid particle diameter	[mm]	2.0	4.4	8.0	4.4
Packing density	[kg/m ³]	640	640	640	700
Particle density	[kg/m ³]	980	980	980	1,100
Particle surface area	[m ² /m ³]	2,000	890	490	890
Void	[-]	0.35	0.35	0.35	0.35
BET surface area	[m ² /g]	888	888	888	399
BJH surface area for pores of 2-50nm in diameter	[m ² /g]	269	269	269	89
(k_s) value	[m/s]	0.15	0.15	0.15	0.11
value	[m ³ /kg]	910,000	910,000	910,000	300,000
Gas conditions					
Gas temperature	[℃]		150		
Superficial gas velocity in the tower	[m/s]		0.20		
Packing length	[m]		0.50		
Space velocity	[h ⁻¹]		930		
Component gases			Air 80%, H ₂ O 20%		
Inlet gaseous dioxins concentration	[ng/m ³ _N ·dry]		100		
Pressure drop at the tower	[kPa]	1.03	0.26	0.10	0.26
Reynolds number	[-]	14	31	57	31

*: Activated carbon used in Case A-Case C is the same as AC41 on Table 2-1, activated charcoal used in Case D is the same as ACH3 on Table 3-1.

剤の d 値の違いが性能差として表れる．ただし，Table 5-4に示すように，Eq.(5-23)から算出される吸着塔の圧力損失は d 値が小さい方が大きくなる³⁴⁾．そのため，装置設計する際，ダイオキシン類吸着除去性能と排ガスの誘引動力を考慮して，適用する状況に応じた最適条件を採用する必要がある．

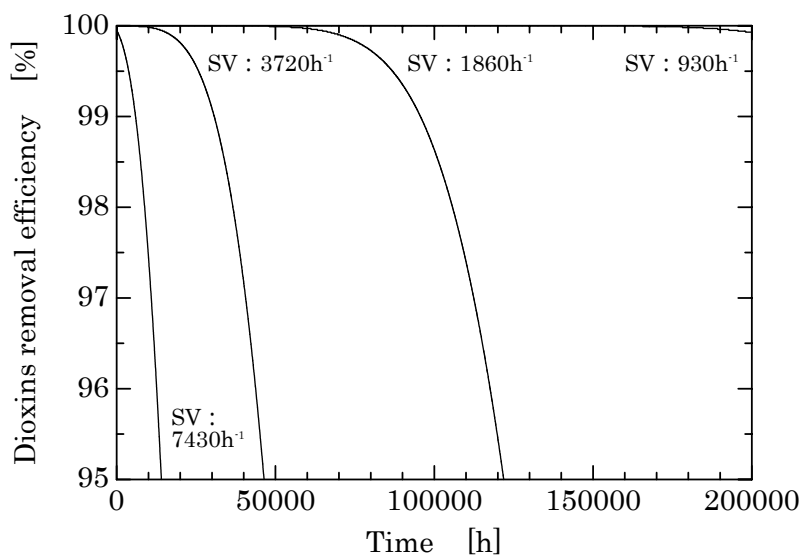


Fig.5-8 Dioxins removal efficiency at each point in the adsorption tower filled with activated carbon; Case B

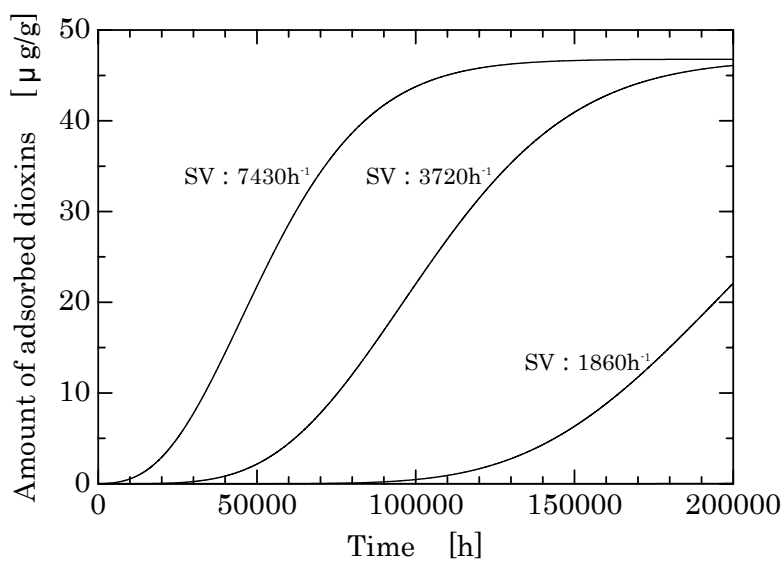


Fig.5-9 Amount of dioxins adsorbed at each point in the adsorption tower filled with activated carbon; Case B

$$\frac{P}{z} = \frac{150(1 - \frac{1}{3})^2 \mu_G u}{d^2} + \frac{1.75(1 - \frac{1}{3})}{d} G u^2 \quad (5-23)$$

5 . 4 結言

第2章のT₄CDD吸着除去実験の結果，ならびに第4章の小型活性炭吸着塔によるダイオキシン類吸着除去実験の結果を基に，直線平衡系を適用した活性炭へのダイオキシン類吸着モデルを提示し，そのモデルを用いて，バグフィルタ上流に活性炭を吹き込む方法や移動層式活性炭吸着塔でのダイオキシン類吸着除去性能を推定した．得られた知見を以下に示す．

推定値は実機データと一致した．

ガス温度170℃における，細孔径2～50nmのBJH比表面積が181m²/gの活性炭の値は610,000m³/kgである．

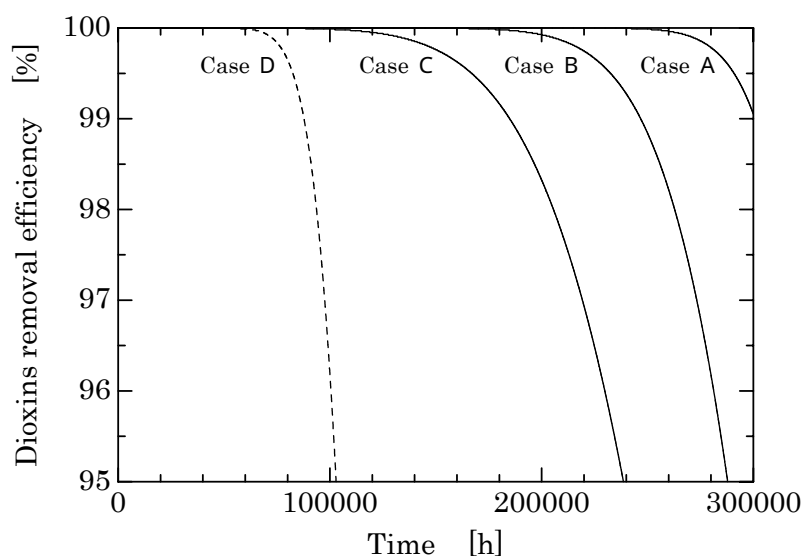


Fig.5-10 Dioxins removal efficiency at the outlet of the adsorption tower filled with adsorbent

第6章 排ガス中ダイオキシン類の吸着除去に用いた活性炭の再生

6.1 緒言

活性炭を用いたダイオキシン類吸着除去技術には、ダイオキシン類を吸着した活性炭の処理問題が付随する。このダイオキシン類吸着活性炭を施設外に排出する際、廃棄物焼却炉に係るばいじん等の処理基準 3ng-TEQ/g 以上のダイオキシン類を含む場合には、ダイオキシン類の分解処理を施す必要がある。

ダイオキシン類吸着活性炭の処理方法として、焼却炉に投入し焼却する方法と再生する方法がある。焼却法では活性炭を再利用することはできないが、高温燃焼によって活性炭中のダイオキシン類は無害化される。一方、再生法は 400°C 程度に加熱することにより活性炭中のダイオキシン類を分解・無害化でき、再生後の活性炭についてはダイオキシン類の吸着剤として再利用できる^{46),47),48)}。しかし、この加熱再生法については、吸着物質の挙動や再生した活性炭の吸着除去性能の変化に関して十分に検証されていない。

本章では、ダイオキシン類吸着活性炭を窒素雰囲気下で加熱処理する再生方法の有効性について検証した。そのためにまず、特定のダイオキシンを担持した活性炭や都市ごみ焼却炉排ガスに長時間曝した活性炭を用いて、加熱処理による吸着物質の脱離・分解挙動を調べた。次に、排ガス曝し-加熱処理を10サイクル繰り返して、そのときの活性炭の吸着除去性能ならびに活性炭中の吸着物質の脱離・分解挙動の変化について調べた。

6.2 実験

6.2.1 実験方法

(1)吸着物質の挙動調査実験方法

本実験には、特定のダイオキシンを担持した活性炭と都市ごみ焼却炉排ガスに曝した活性炭を用いた。

特定のダイオキシンを担持した活性炭は、Table 6-1に示す第一燃料工業株式会社製 No.28(Sample A)に、WELLINGTON社製の1,2,3,4-テトラクロロジベンゾパラジオキシン(本章では、1,2,3,4- T_4CDD として略記)と1,3,6,8-テトラクロロジベンゾパラジオキシン(本章では、1,3,6,8- T_4CDD として略記)を担持したものである。1,2,3,4- T_4CDD と1,3,6,8- T_4CDD の担持は、 $50\text{ }\mu\text{g/ml}$ のノナン溶液をトルエンで3倍希釈された1,2,3,4- T_4CDD 、または1,3,6,8- T_4CDD がそれぞれ $40\text{ }\mu\text{g}$ 含むようにn-ヘキサン100mlに溶

かし，その溶液に活性炭20gを十分に浸した後，風乾してn-ヘキサンを除く方法でおこなった．なお，風乾のみでは活性炭にn-ヘキサンが残留するため，最終的に窒素雰囲気ですら，3時間乾燥させ，n-ヘキサン残留量を30mg/gまで減らした．この操作により，活性炭1g当たり1,2,3,4-T₄CDDは1,700ng，また1,3,6,8-T₄CDDは1,800ng担持された．

排ガスに曝した活性炭は，第4章の条件下で4,200時間曝したものである．この活性炭 (Sample B) の性状をTable 6-1に示す．

加熱処理装置の概略図をFig.6-1に，加熱処理条件をTable 6-2に示す．

窒素で十分に置換した反応管に，特定のダイオキシンを担持した活性炭1gならびに排ガスに曝した活性炭4gを充填し，窒素を止めて所定温度まで昇温した後，所定量の窒素を通気して加熱処理を施した．反応管後流には氷冷したトルエン溶液を設け，活性炭からの脱

Table 6-1 Characteristics of activated carbon *

		Sample A	Sample B		Sample C
Characteristics of activated carbon (Virgin)					
Valid particle diameter	[mm]	1.6	6.8		4.3
Diameter range	[mm]	1.19-2.38	6.2-7.0		3-5, L 3-7
Packing density	[kg/m ³]	430	410		490
BET surface area	[m ² /g]	909	772		1,116
Pore volume for pores of 1-50nm in diameter	[cm ³ /g]	0.551	0.399		0.701
Ash content	[wt%]	11.5	9.1		7.5
Content of activated carbon		Virgin	Virgin	Used for 4,200h	Virgin
Dioxins	[ng/g]	ND	ND	6,300	ND
Dioxins (TEQ)	[ng-TEQ/g]	< 0.0016	< 0.0016	120	< 0.0016
Chlorobenzenes	[μg/g]	-	ND	96	-
Chlorophenols	[μg/g]	-	ND	20	-
Mercury	[μg/g]	-	< 0.2	74	< 0.1
Sulfur	[mg/g]	-	3.5	187	2.6
Chlorine	[mg/g]	-	0.4	1.3	0.4
Composition of ash (Virgin)					
Si	[wt%]	47.0	46.9		24.9
Al	[wt%]	16.4	16.8		17.1
Na	[wt%]	0.9	1.4		2.9
Mg	[wt%]	1.1	1.1		3.4
K	[wt%]	1.4	0.5		1.5
Ca	[wt%]	11.2	9.8		12.5
Fe	[wt%]	12.4	11.0		30.0

* : Sample A is the same activated carbon as AC15 on Table 2-1, Sample B is the same activated carbon as AC32 on Table 2-1, and Sample C is the same activated carbon as AC22 on Table 2-1.

ND : Not detectable.

- : Non-measure.

離物質を捕集した．所定時間経過後，活性炭を系内から取り出して急冷し，活性炭中の吸着物質および活性炭からの脱離物質を分析した．なお，実験頻度は1条件に対して1実験でおこなった．

(2)排ガス曝し・加熱処理実験方法

使用した活性炭は Table 6-1 に示す円柱成型品の株式会社荏原製作所製 AG-400X(Sample C)である．

排ガス曝し実験装置の概略図を Fig.6-2 に，実験条件を Table 6-3 に示す．

排ガス曝し実験は，都市ごみ焼却施設の湿式洗煙塔後流にある再加熱器出口の排ガスを小型活性炭吸着塔に通気しておこなった．この排ガスにはダストが $10\text{mg}/\text{m}^3\text{N}$ 程度含まれているため，充填層の上流に小型バグフィルタを設け，排ガス中のダストを除いた．除じん後の排ガス成分は第4章の Table 4-3 に代表される．活性炭吸着塔には，内径 107mm ，

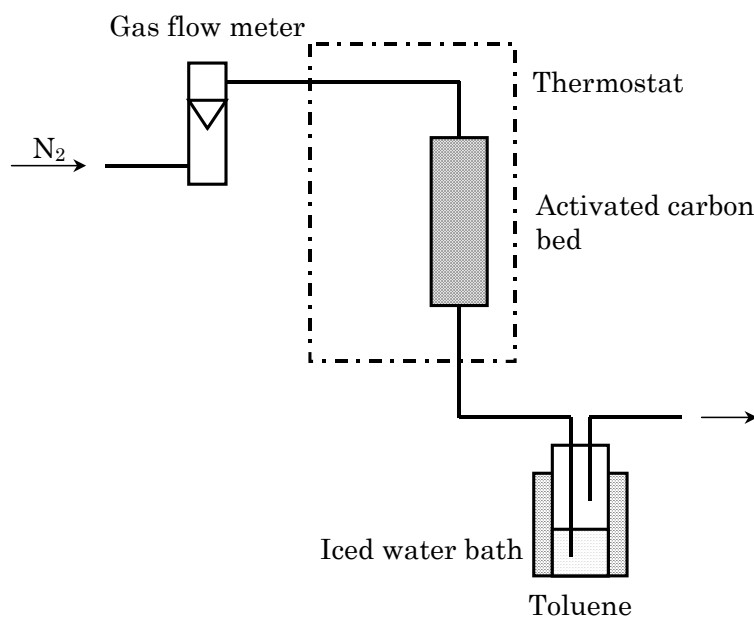


Fig.6-1 Schematic diagram of the thermal treatment apparatus

Table 6-2 Gas conditions for the thermal treatment

	Sample A	Sample B	Sample C
Component gas	N ₂ 100%	N ₂ 100%	N ₂ 100%
Gas temperature []	350-400	200-400	400
Superficial gas velocity in a column [m/s]	0-0.28	0.010-0.015	0.008-0.014
Space velocity [h ⁻¹]	0-13,500	800	82-91
Treatment time [h]	0.5-2	6	6

長さ240mmのステンレス管を2段に分割し、各段の容器の底に目開き2mmの金網を底に張ったものを用いた。1段目の活性炭容器には、実験開始時では新品活性炭250gを充填し、2サイクル目以降では加熱処理した活性炭を全量よく混合して充填した。2段目の活性炭容器には、1段目に充填した活性炭からのリーク量を調べる目的で、実験毎に新品活性炭250gを充填した。排ガス流量はブロワ手前のバルブにより調整し、吸着塔後流の配管に設けたピトー管によって測定した。充填層温度はマントルヒータを用いて170℃に制御した。

本実験条件は、処理ガス1m³Nあたりに14～22mgの活性炭を排出して、それを再生する条件に相当する。また、活性炭充填量および排ガス流量には第2章や第4章の知見を基に、ダイオキシン類や水銀に対する吸着除去性能が評価できる条件、すなわち通ガス初期で活性炭層を破過するような条件を採用した。

加熱処理実験はFig.6-1の加熱処理装置を用いて、Table 6-2に示すように、排ガスに曝した1段目活性炭を窒素雰囲気中で400℃×6時間加熱処理した。この条件は、吸着物質の挙動調査実験結果に基づいて定めたものである。加熱処理した活性炭については、排ガス曝し実験の1段目の活性炭容器に充填して、再び排ガスに曝した。

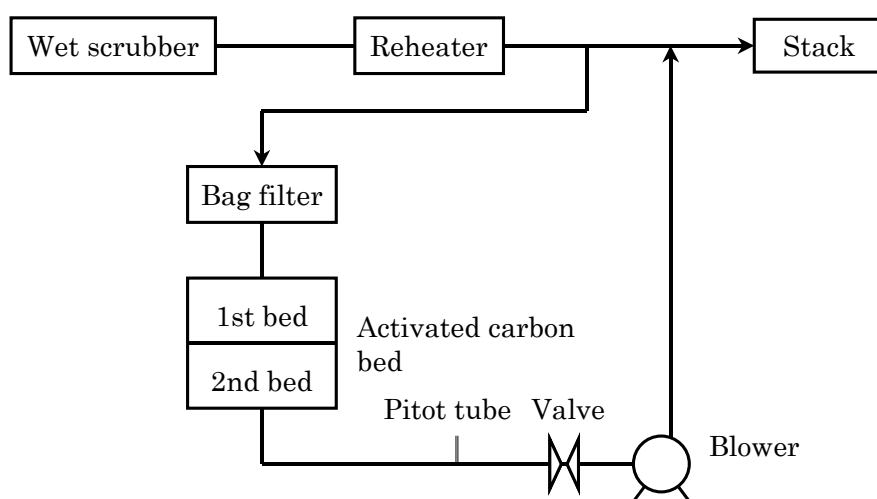


Fig.6-2 Schematic diagram of the adsorption test apparatus

Table 6-3 Flue gas conditions for the adsorption test

Cycle		1st	2nd	3rd	4th	5th	6th	7th	8th	9th	10th
Adsorption period	[h]	160	159	159	158	160	158	159	157	156	161
Superficial gas velocity in a tower	[m/s]	3.3	3.2	3.3	3.3	3.2	3.4	3.2	3.4	3.4	3.3
Gas flow rate	[m ³ _N /h·wet]	65	64	65	65	63	68	64	68	68	65
Space velocity	[×10 ³ h ⁻¹]	129	133	144	152	151	172	174	189	196	201

6.2.2 吸着物質および脱離物質の分析方法

吸着物質の挙動調査実験に使用した活性炭については、全量を分析に用いた。また排ガス曝し・加熱処理実験では、排ガスに曝した1段目活性炭、2段目活性炭、および加熱処理した活性炭をそれぞれガラス瓶に全量移して十分に混合した後、1段目活性炭と加熱処理した活性炭については3～6g、2段目活性炭については20gを採取して、それらを分析に用いた。分析した物質は1,2,3,4-T₄CDD、1,3,6,8-T₄CDD、ダイオキシン類、クロロベンゼン、クロロフェノール、水銀、硫黄および塩素である。

加熱処理による脱離物質については、トルエン溶液に捕集された1,3,6,8-T₄CDD、ダイオキシン類、クロロベンゼンおよびクロロフェノールを分析した。

1,2,3,4-T₄CDD、1,3,6,8-T₄CDDおよびダイオキシン類の分析は、1997年旧厚生省発行の「廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定分析マニュアル」に準拠して、活性炭を32時間以上ソックスレ抽出した後、内部標準物質を加え、それを濃縮、精製し、ガスクロマトグラフ質量分析計により分析した。ここで、1,2,3,4-T₄CDDと1,3,6,8-T₄CDDは株式会社島津製作所製の四重極型ガスクロマトグラフ質量分析計GCMS-QP1000EXにより分析し、ダイオキシン類は分解能が10,000以上である二重収束形重量分析計を用いて、4～8塩素化のポリ塩化ジベンゾパラジオキシン(本章では、PCDDsとして略記)とポリ塩化ジベンゾフラン(本章では、PCDFsとして略記)を分離定量し、毒性当量(本章では、TEQとして略記)は毒性等価係数(International-TEF (1988))を用いて算出した。クロロベンゼンとクロロフェノールの分析は、ダイオキシン類分析用に調整した試料の一部を用いておこなった。水銀、硫黄および塩素の分析は、従来の日本工業規格に定められた分析法に則った。

分析値は活性炭重量が排ガス曝し時や加熱処理時に増減することを配慮して、各サイクルの排ガス曝し実験前の活性炭重量に対する物質質量で表した。

排ガス曝し実験での1段目活性炭によるダイオキシン類の吸着除去率は、1段目活性炭と2段目活性炭の吸着量からEq.(6-1)を用いて算出した。Eq.(6-1)は第2章の知見、すなわち1,2,3,4-T₄CDD吸着量が平衡吸着量に比べて極めて少なく、1,2,3,4-T₄CDD吸着速度がその吸着量に影響されない範囲では、吸着速度が気相濃度に一次比例するという知見に基づいている。Eq.(6-1)の詳細をAppendixに示す。

$$x(n) = 100 \frac{\frac{Q(n)}{Q(n)}}{\left(\frac{Q(1)}{Q(1) - Q(n)} + \frac{Q(n)}{Q(n)} \right)} \quad (n=1 \sim 10) \quad (6-1)$$

水銀の吸着については，このような現象を確認していないが，一次反応で扱えると仮定して本式を適用した．

6.3 実験結果および考察

6.3.1 加熱処理による吸着物質の脱離・分解挙動

加熱時間と加熱処理による活性炭中の 1,2,3,4- T_4 CDD および 1,3,6,8- T_4 CDD の減少率の関係を Fig.6-3 に，空間速度 SV 値とこれらの減少率の関係を Fig.6-4 に示す．

1,2,3,4- T_4 CDD と 1,3,6,8- T_4 CDD の減少率は，同じ処理条件では大差ない．他のダイオキシン類についても同様に差がないものと推測する．加熱温度 350 での減少率は加熱時間 6 時間で 54%と低いが，370 では加熱時間 6 時間で 91%であり，加熱温度 400 では加熱時間 0.5 時間でも 99%以上であった．このとき，加熱時間が長くなるにつれて，減少率は高くなる傾向にある．また加熱温度 400 において，減少率は SV 値に関係なく 98%以上であった．窒素通気量が減少率に与える影響は非常に小さいといえる．

加熱温度 400 ，加熱時間 0.5 時間，SV 値 $1,100h^{-1}$ の条件で脱離した 1,3,6,8- T_4 CDD 量は Table 6-4 に示すように，処理前の担持量に対して 0.03%であった．1,3,6,8- T_4 CDD は 400 の加熱処理によってほとんど分解する．

都市ごみ焼却炉排ガスに曝した活性炭について，加熱処理による活性炭中のダイオキシ

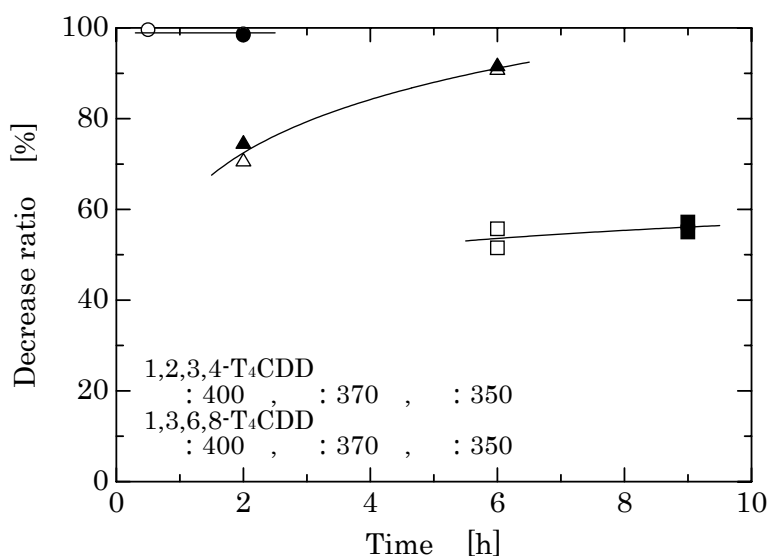


Fig.6-3 Effect of treatment time on 1,2,3,4- T_4 CDD and 1,3,6,8- T_4 CDD decrease ratio; Sample A, Space velocity: $1,100h^{-1}$

ン類，水銀，硫黄および塩素の減少率を加熱温度との関係で Fig.6-5 に示す．また，ダイオキシン類同族体の減少率を Fig.6-6 に示す．

ダイオキシン類の減少率は実測値，TEQ とも加熱温度 370 で 92%，400 で 98%であり，この結果は前述した 1,2,3,4-T₄CDD や 1,3,6,8-T₄CDD の減少率と等しい．ダイオキシン類同族体の減少率は，PCDDs と PCDFs のいずれも高塩素化物ほど高い減少率を示すものの大きな差はなく，加熱温度 380 ですべての同族体が 94%以上減少した．

加熱温度 400 において脱離したダイオキシン類量は Table 6-4 に示すように，実測値，TEQ とも処理前の吸着量に対して 0.08%であり，かなり少ない．1,3,6,8-T₄CDD と同様に，他のダイオキシン類も 400 の加熱処理によってほとんど分解する．

Rordorf and Marti (1985)は，ダイオキシン類の熱分解開始温度は 700～800 以上であると報告している⁴⁹⁾．また Fig.6-4 に示したように，ダイオキシン類の分解は窒素通気量の影響を受けない．したがって，加熱温度 400 でダイオキシン類が分解する現象は，ダ

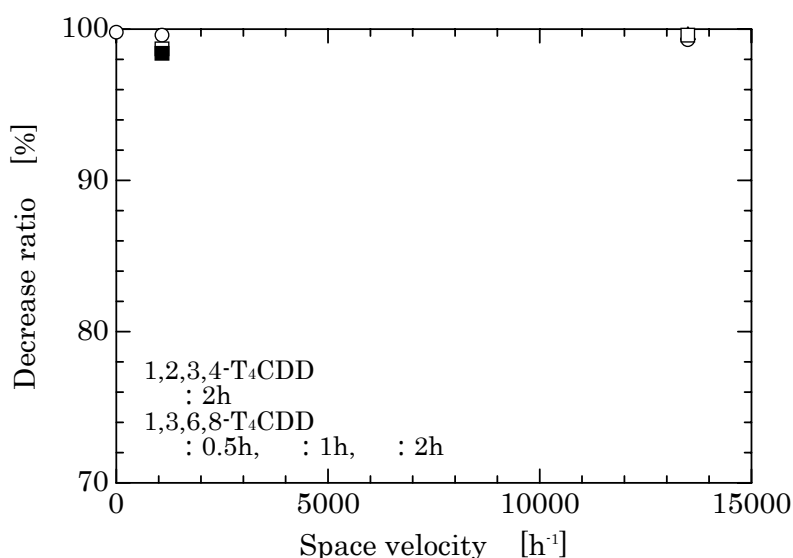


Fig.6-4 Effect of space velocity on 1,2,3,4-T₄CDD and 1,3,6,8-T₄CDD decrease ratio; Sample A, Temperature:400

Table 6-4 Desorption ratio of each substance on activated carbon by the thermal treatment

Substance	Sample A	Sample B			
	1,3,6,8-T ₄ CDD	Dioxins	Dioxins (TEQ)	Chlorobenzenes	Chlorophenols
Desorption ratio * [%]	0.03	0.08	0.08	1.7	0.08

*: Ratio to initial amount of each substance on activated carbon.

イオキシン類が活性炭から脱離して活性炭の影響を受けない気相で起きているのではなく、
活性炭中で起きていると推測する。

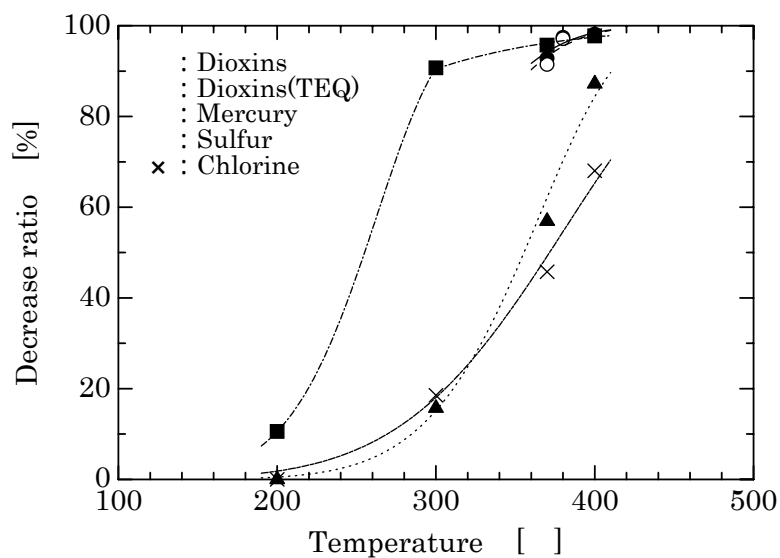


Fig.6-5 Decrease ratio of each substance on activated carbon as a function of gas temperature; Sample B

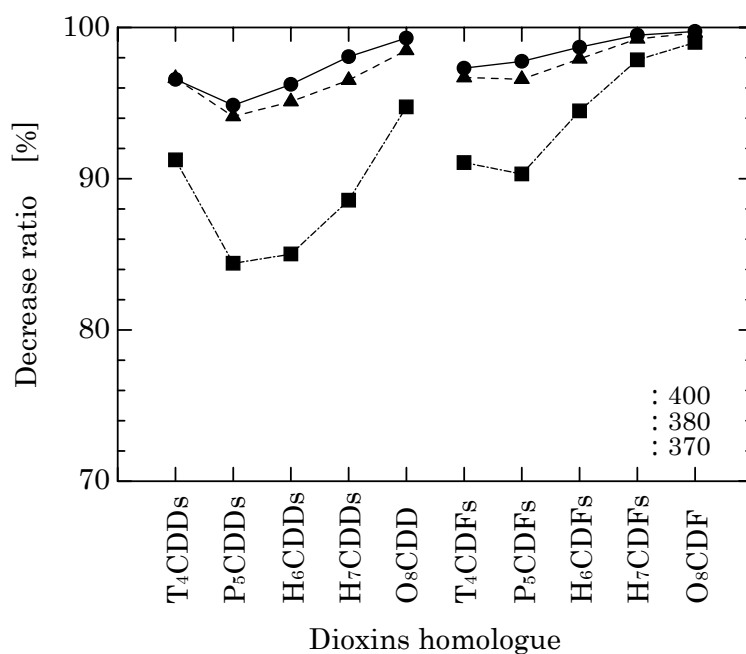
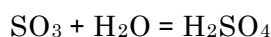
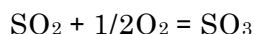


Fig.6-6 Decrease ratio of dioxins homologue on activated carbon by the thermal treatment; Sample B

クロロベンゼンとクロロフェノールの減少率は加熱温度 400 で共に 99%以上であった。また、このとき脱離したクロロベンゼンとクロロフェノールは Table 6-4 に示すように、それぞれ処理前の吸着量に対して 1.7%、0.08%であった。クロロベンゼンとクロロフェノールもダイオキシン類と同様に活性炭中で分解していると考えられる。

水銀は Fig.6-5 からわかるように、加熱温度 300 以上から急激に減少し、400 では高い減少率を示した。水銀の沸点は 357 である。沸点を超えると、活性炭の水銀に対する吸着保持力が低下し、脱離するものと考えられる。

硫黄は加熱温度 200 から 300 にかけて急激に減少した。吸着された硫黄のほとんどは Eq.(6-2)に示すように、活性炭内で酸化・吸水して硫酸の形で存在する⁴¹⁾。硫酸は 290 付近から分解が始まり、沸点は 338 である。硫黄の減少は硫酸の分解と蒸発で進行するものと考えられる。



塩素の減少率は加熱温度 400 で 68%であり、他の物質に比べて小さい。塩化水素として吸着された塩素が活性炭表面の炭素と反応し、脱離しにくくなるためと推測する。

以上のように、ダイオキシン類吸着活性炭を窒素雰囲気中で 400 に加熱することで、活性炭中のダイオキシン類を十分に分解除去でき、またダイオキシン類の前駆物質であるクロロベンゼンとクロロフェノールも分解除去できる。この結果に基づき、排ガス曝し-加熱処理実験における加熱処理には、窒素雰囲気中で 400、6 時間加熱する条件を採用した。

6.3.2 排ガス曝し-加熱処理による吸着除去性能および脱離・分解挙動の変化

(1)ダイオキシン類

排ガス曝し-加熱処理における、加熱処理前後のダイオキシン類吸着量と加熱処理でのダイオキシン類減少率を Fig.6-7 に、TEQ について同様に整理した結果を Fig.6-8 に示す。さらに、Eq.(6-1)より算出したダイオキシン類の吸着除去率を Fig.6-9 に示す。また、1 段目活性炭の一部を分析用に採取しているため、分析毎にその充填量は減少する。そこで、ダイオキシン類吸着を一次反応で表現した Eq.(6-3)を用いて、充填量の影響を補正した値、すなわち各吸着除去率を初期の活性炭充填量に対応する吸着除去率に補正した値を Fig.6-9 に併記する。なお、排ガス曝し-加熱処理サイクルの 4 回目、5 回目、7 回目、8 回

目および 9 回目についてはデータを採取していない。

$$-\ln\left(1 - \frac{x'(n)}{100}\right) = -\ln\left(1 - \frac{x(n)}{100}\right) \frac{V(1)}{V(n)} \quad (n = 1 \sim 10) \quad (6-3)$$

加熱処理後の活性炭中のダイオキシン類はどのサイクルでもそれぞれ 35 ~ 150ng/g , 0.54 ~ 1.9ng-TEQ/gであり , 排ガス曝し-加熱処理を繰り返しても活性炭に蓄積することなく 95%以上減少した。なお , 10回目の排ガス曝し実験後での活性炭中のダイオキシン類量が多いのは , その曝し時間帯に排ガス中のダイオキシン類濃度が高かったためと推測する。

排ガス曝し実験でのダイオキシン類の吸着除去率は高く , 充填量補正した吸着除去率はどのサイクルでも一定であった。活性炭のダイオキシン類吸着除去性能は排ガス曝し-加熱処理を繰り返しても低下しないといえる。

(2)水銀

加熱処理前後の水銀吸着量と加熱処理による水銀減少率を Fig.6-10 に示す。また , Eq.(6-1)より算出した水銀吸着除去率と , Eq.(6-3)より算出した初期の活性炭充填量に対して補正した吸着除去率を Fig.6-11 に示す。

加熱処理による水銀減少率は , 排ガス曝し-加熱処理が初期から 6 サイクル目にかけては

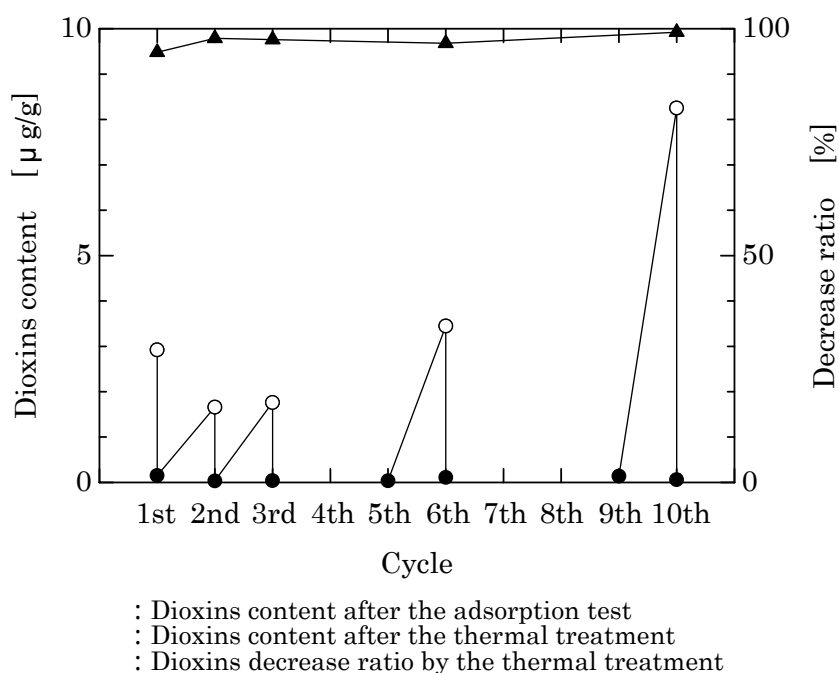


Fig.6-7 Behavior of dioxins at each cycle of the adsorption test-the thermal treatment; Sample C

99%から89%まで低下したが、それ以降のサイクルではほとんど変わらない。充填量補正した水銀吸着除去率も6サイクル目までは低下傾向にあるが、それ以降は等しい。この原

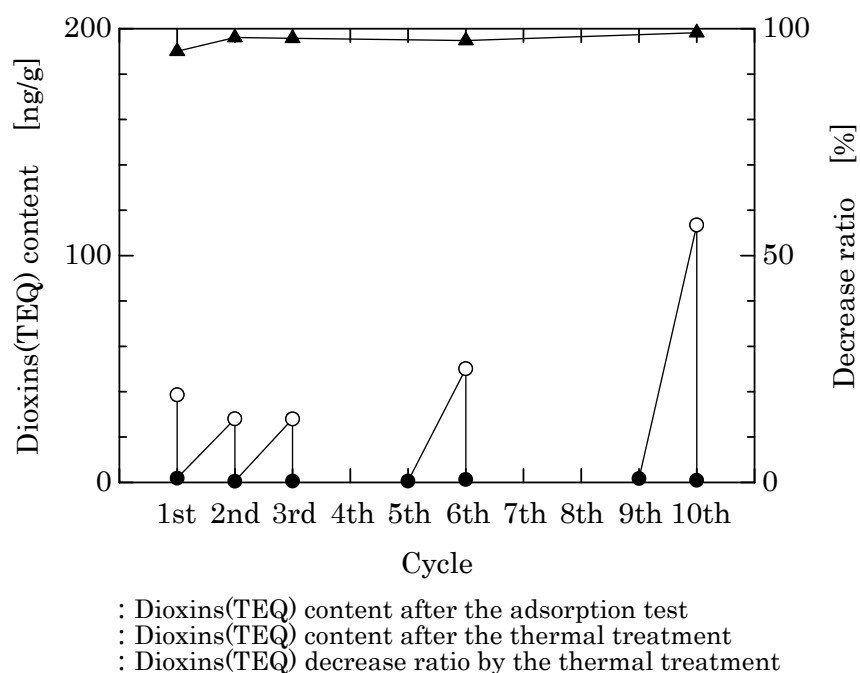


Fig.6-8 Behavior of dioxins(TEQ) at each cycle of the adsorption test-the thermal treatment; Sample C

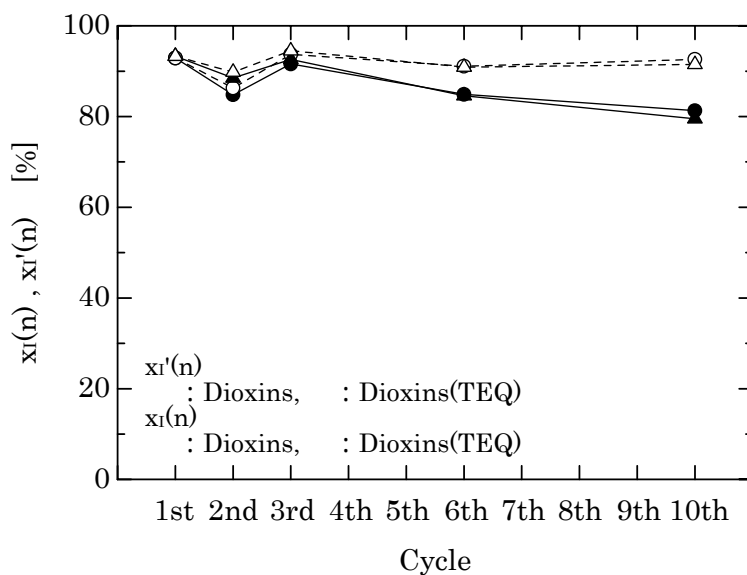


Fig.6-9 Removal efficiency of dioxins and dioxins(TEQ) of the regenerated activated carbon at each cycle of the adsorption test-the thermal treatment; Sample C

因として以下のことが考えられる．すなわち，排ガス曝し時に吸着された水銀は細孔奥まで拡散するが，細孔奥に拡散した水銀は加熱処理で容易に脱離しないため，6サイクル目で

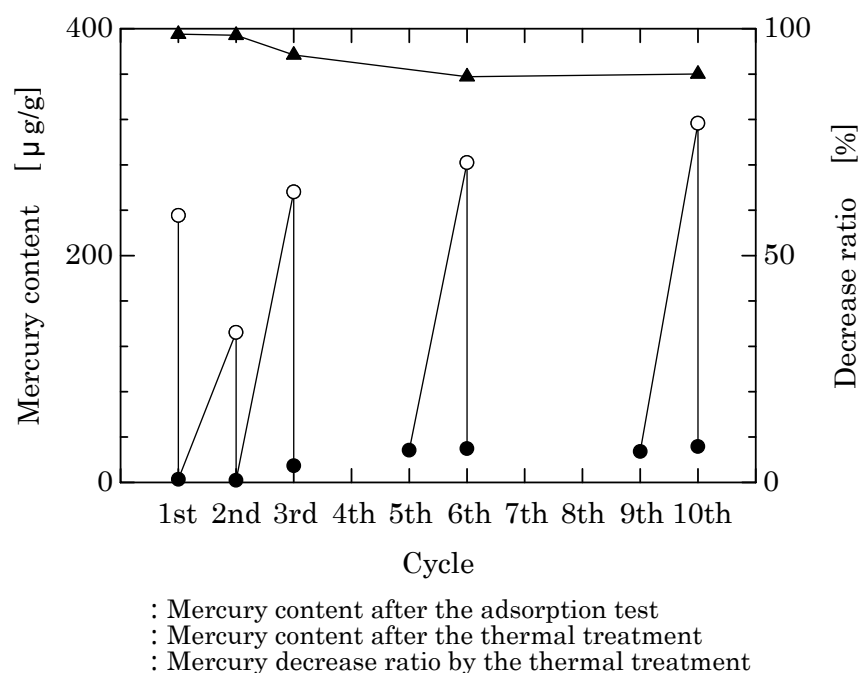


Fig.6-10 Behavior of mercury at each cycle of the adsorption test-the thermal treatment; Sample C

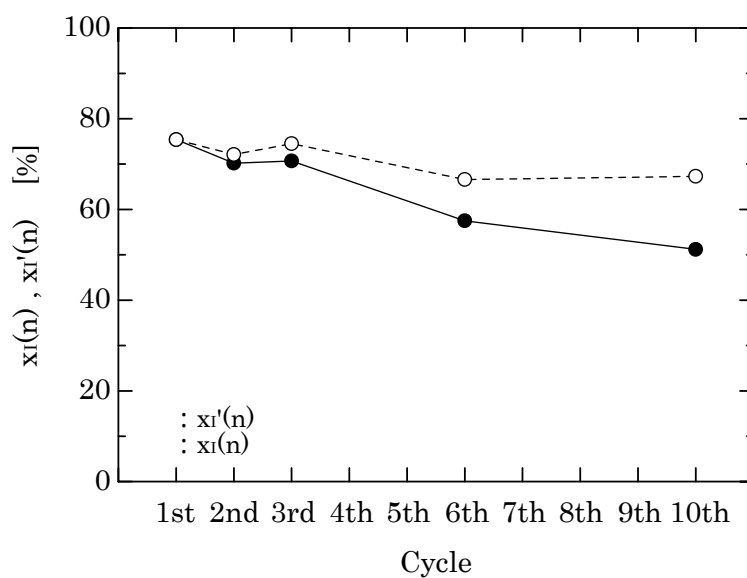


Fig.6-11 Mercury removal efficiency of the regenerated activated carbon at each cycle of the adsorption test-the thermal treatment; Sample C

までの水銀減少率は低下傾向にあった．しかし，細孔奥の水銀がある程度まで達すると拡散が鈍るため，吸着された水銀は脱離しやすい細孔表面に留まるようになり，その結果，6サイクル以降の水銀減少率は一定の値を示した．また，吸着除去率は活性炭の水銀吸着量に関係するため，加熱処理での水銀蓄積量の違いが吸着除去率に表れた．

(3)硫黄

加熱処理前後の硫黄吸着量と加熱処理による硫黄減少率をFig.6-12に示す．

加熱処理による硫黄減少率は，排ガス曝し-加熱処理回数に関係なく一定の値を示し，また水銀と違って活性炭中に蓄積することはなかった．硫黄のほとんどは活性炭内で硫酸の形で存在するため，表面張力の関係から水銀に比べて細孔奥まで拡散しにくく，その結果，脱離性が維持できたものとする．

1段目活性炭の硫黄吸着量はFig.6-12からわかるように，どのサイクルでも10mg/g程度とほぼ一定であった．また，2段目活性炭の硫黄吸着量も常に10mg/g程度であったことから，排ガス中の硫黄酸化物濃度はほとんど一定であったと予想される．排ガス中の硫黄酸化物濃度が等しい状況で1段目活性炭の硫黄吸着量が一定であることは，排ガス曝し-加熱処理を繰り返しても活性炭の硫黄吸着除去性能は変わらないことを示唆する．しかし，硫

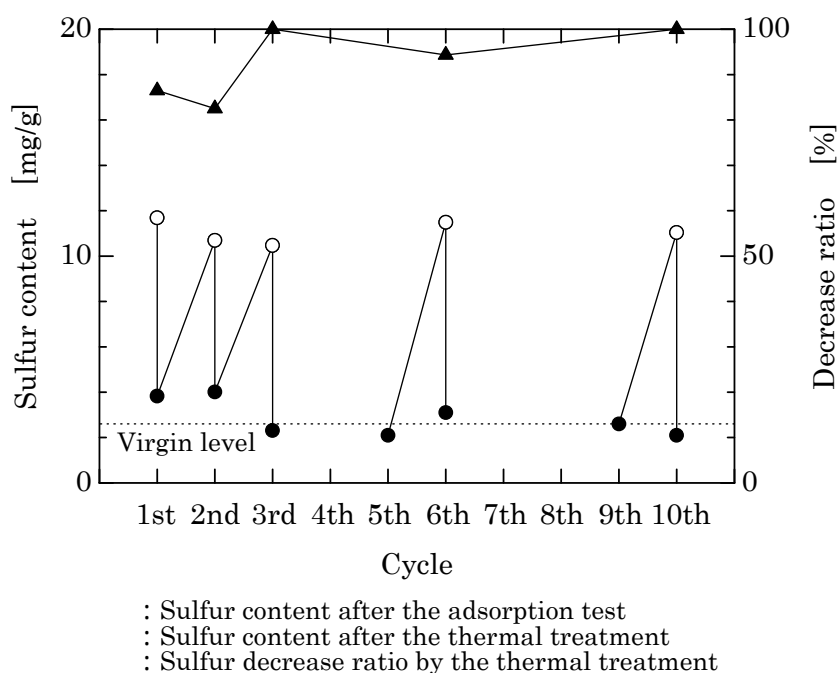


Fig.6-12 Behavior of sulfur at each cycle of the adsorption test-the thermal treatment; Sample C

黄を100mg/g程度吸着した活性炭については，加熱処理すると硫黄吸着除去性能が低下する報告がある⁴¹⁾．加熱処理前の硫黄吸着量が多いと，加熱処理によって吸着除去性能が回復しない可能性がある．

(4)塩素

加熱処理前後の塩素吸着量と加熱処理による塩素減少率をFig.6-13に示す．

活性炭中の塩素は排ガス曝し-加熱処理を重ねるにしたがって，加熱処理を施してもほとんど脱離しなくなり，それに伴って排ガス曝し実験での塩素吸着量は極端に低下した．この原因は前述したように，塩素が活性炭表面の炭素と反応して，安定化したためと推測する．また，サイクル後半で塩素吸着量が低下したのは，この活性炭の塩素化の進行により塩素に対する吸着点が減少したためと推測する．

(5)活性炭の性状

排ガス曝し-加熱処理に伴う活性炭の重量減少をFig.6-14に示す．ここでの重量減少とは，各サイクルでの排ガス曝し-加熱処理による重量減少量を各サイクルの排ガス曝し実験前の重量に対して表した値である．また，各サイクルにおける加熱処理後の活性炭のBET比

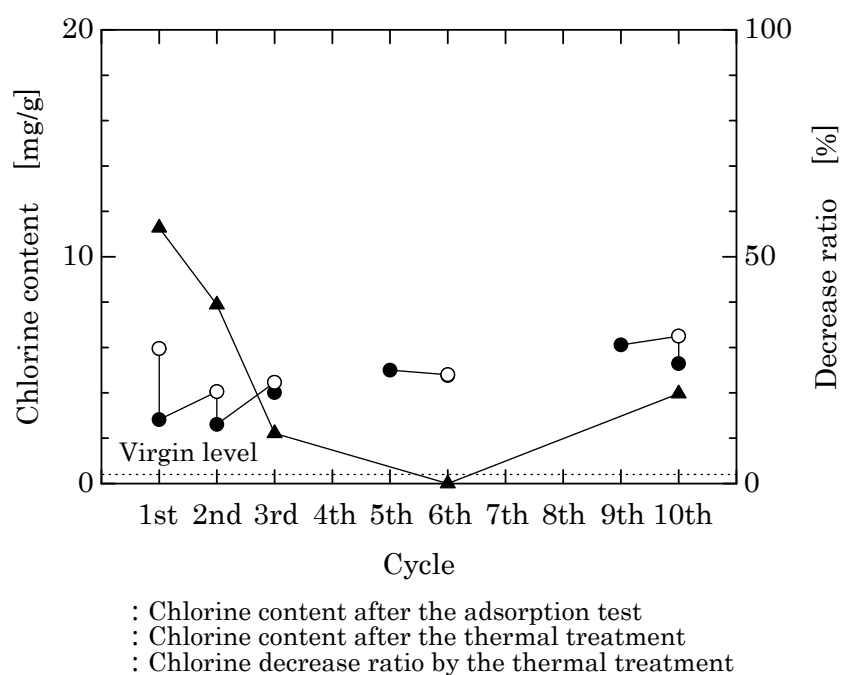


Fig.6-13 Behavior of chlorine at each cycle of the adsorption test-the thermal treatment; Sample C

表面積と細孔径1～50nmの細孔容積をFig.6-15に示す．

1サイクル目の活性炭重量の減少率は0.75%であり，その後サイクルを重ねても重量減少はほとんどみられなかった．また，活性炭のBET比表面積と細孔径1～50nmの細孔容積は

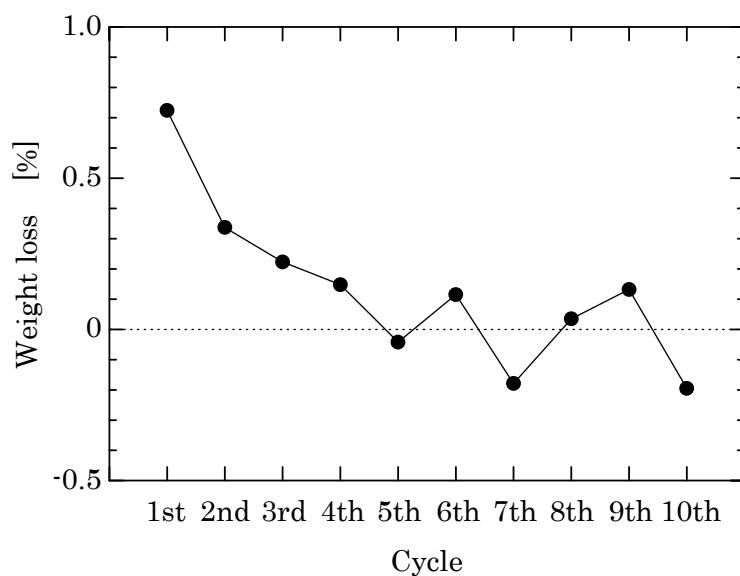


Fig.6-14 Weight loss of the regenerated activated carbon at each cycle of the adsorption test-the thermal treatment; Sample C

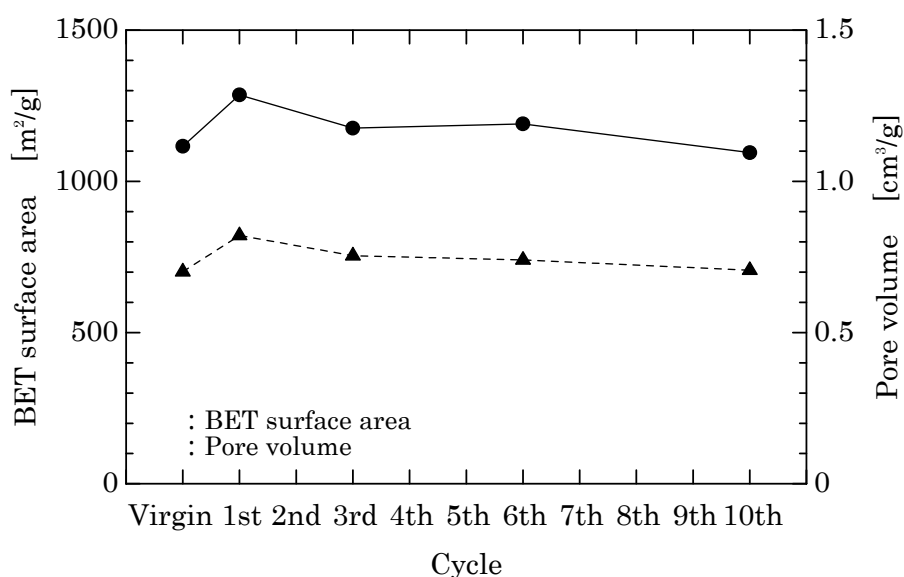


Fig.6-15 BET surface area and pore volume for pores of 1-50nm in diameter of the regenerated activated carbon at each cycle of the adsorption test-the thermal treatment; Sample C

1サイクルの加熱処理後で増加するが、排ガス曝し-加熱処理を繰り返すことで減少傾向にある。加熱処理を施しても水銀や塩素が活性炭に残ることが、BET比表面積や細孔容積を減少させた原因と推測する。しかし、この程度の低下では、ダイオキシン類や硫黄に対する吸着除去性能にはほとんど影響を及ぼさない。

6.4 結言

排ガス中ダイオキシン類の吸着除去に用いた活性炭の再生方法を検討する目的で、排ガスに曝した活性炭を窒素雰囲気中で加熱したときの吸着物質の脱離・分解挙動、および加熱処理後の活性炭を再び排ガスに曝したときの吸着除去性能の変化について調べ、以下の点を明らかにした。

活性炭に吸着したダイオキシン類は、窒素雰囲気中で400℃に加熱することにより除去でき、このときの活性炭中のダイオキシン類は気相側に脱離せず活性炭中で分解する。クロロベンゼンやクロロフェノールも同様の挙動を示す。また、排ガス曝し-加熱処理を繰り返しても、ダイオキシン類は活性炭中に蓄積せず、活性炭のダイオキシン類吸着除去性能は低下しない。

活性炭に吸着した水銀は、窒素雰囲気中で400℃に加熱することにより除去できるが、排ガス曝し-加熱処理を繰り返すことにより、活性炭中に若干ながら蓄積する傾向にある。また、活性炭の水銀吸着除去性能は、加熱処理での水銀蓄積量が増えるにしたがって、低下する傾向にある。

活性炭に吸着した硫黄は、窒素雰囲気中で300℃に加熱することにより除去でき、排ガス曝し-加熱処理を繰り返しても、ダイオキシン類と同様に、活性炭中に蓄積しない。また、活性炭の硫黄吸着除去性能は排ガス曝し-加熱処理を繰り返しても低下しない。活性炭に吸着した塩素は、窒素雰囲気中で400℃に加熱しても十分に除去できず、排ガス曝し-加熱処理を繰り返すことで、活性炭中に顕著に蓄積する。また、活性炭の塩素吸着除去性能は、水銀と同様に、加熱処理での塩素蓄積量が増えるにしたがって、低下する傾向にある。

活性炭のBET比表面積や細孔径1～50nmの細孔容積は加熱処理に伴って減少傾向にあるが、活性炭重量はほとんど変化しない。

Appendix

nサイクル目の排ガス曝し実験で，1段目活性炭と2段目活性炭の吸着量と吸着除去率の関係は次式で表すことができる．

$$\frac{Q(n)}{Q(1)} = \frac{F(n)t(n)C(n)\frac{x(n)}{100}}{F(n)t(n)C(n)\left(1 - \frac{x(n)}{100}\right)\frac{x(n)}{100}} = \frac{100x(n)}{(100 - x(n))x(n)} \quad (n=1\sim 10) \quad (6-4)$$

吸着除去率が気相濃度や吸着量に依存しない場合，1サイクル目での1段目活性炭と2段目活性炭は活性炭充填量が等しいので，吸着除去率も等しい．

$$x(1) = x(1) \quad (6-5)$$

Eq.(6-4)とEq.(6-5)より， $x(1)$ はEq.(6-6)のように表現できる．

$$x(1) = 100 \left(1 - \frac{Q(1)}{Q(1)} \right) \quad (6-6)$$

nサイクル目でも2段目活性炭には同量の新品活性炭を使用しているため，2段目活性炭での吸着除去率はいずれのサイクルでも等しい．

$$x(n) = x(1) \quad (n=1\sim 10) \quad (6-7)$$

Eq.(6-4)とEq.(6-7)より，Eq.(6-8)を得ることができる．

$$\frac{Q(n)}{Q(n)} = \frac{100x(n)}{(100 - x(n))x(1)} \quad (n=1\sim 10) \quad (6-8)$$

Eq.(6-6)とEq.(6-8)より， $x(n)$ はEq.(6-1)のように表現できる．

$$x(n) = 100 \frac{\frac{Q(n)}{Q(n)}}{\left(\frac{Q(1)}{Q(1) - Q(1)} + \frac{Q(n)}{Q(n)} \right)} \quad (n=1\sim 10) \quad (6-1)$$

第7章 結論

廃棄物焼却排ガス中のダイオキシン類の吸着除去技術を実用化することを目的に、各種吸着剤のダイオキシン類吸着除去性能の支配因子を明確にし、この技術に代表されるバグフィルタ上流に活性炭を吹き込む方法や移動層式活性炭吸着塔でのダイオキシン類吸着除去性能を推定した。さらに、ダイオキシン類吸着除去に有効な無機系吸着剤を探索し、また吸着除去に用いた活性炭の再生方法について検証した。

第2章では、活性炭の1,2,3,4-テトラクロロジベンゾパラジオキシン(本章では、 T_4CDD として略記)吸着除去性能を速度論の観点から調べ、その性能をガス境膜と粒内の物質移動モデルにより説明した。このとき、活性炭への T_4CDD 吸着における境膜物質移動は充填層の通気抵抗から算出される有効粒子径で整理できるが、粒内物質移動については活性炭表面の粗さに影響され、有効粒子径が等しくても活性炭表面が粗い粒子の方が大きくなる。

第3章では、BET比表面積などの細孔構造が異なる活性コークスや活性炭、塩化ビニルを炭化して得たものや廃木材を炭化・賦活して得たもの、ならびに複数の無機系薬剤の T_4CDD 吸着除去性能を速度論の観点から調べた。その結果、活性コークスや活性炭などの炭素系吸着剤の T_4CDD 吸着除去性能は、細孔径2～50nmの細孔が発達しているほど高くなり、無機系薬剤の T_4CDD 吸着除去性能は活性白土が最も優れていることを確認した。さらに、活性白土を実機のバグフィルタ上流に吹き込み、そのときのダイオキシン類除去性能を調べた。その結果、活性白土吹き込みによるバグフィルタでのダイオキシン類除去性能は、活性炭吹き込み時と同じ性能を示した。ただし、クロロベンゼン、クロロフェノールおよび水銀に対しては十分な吸着除去性能が得られなかった。またピーカスケールにおいて、活性白土を含むバグフィルタ捕集灰のダイオキシン類加熱脱塩素化や重金属溶出抑制を試み、従来の運転条件で対応可能であることを確認した。

第4章では、固定床の小型活性炭吸着塔に都市ごみ焼却炉排ガスを通気し、実ガスレベルでダイオキシン類吸着除去性能に対する通ガス時間や活性炭充填量の影響を調べた。その結果、吸着塔入口のダイオキシン類濃度が $0.62 \sim 4.1 \text{ ng-TEQ/m}^3\text{N}$ に対し、空間速度 $5,100 \text{ h}^{-1}$ における排ガス中のダイオキシン類濃度は3,600時間通ガスしても $0.1 \text{ ng-TEQ/m}^3\text{N}$ 以下を維持した。また、排ガス中のクロロベンゼン、クロロフェノールおよび水銀に対しても、ダイオキシン類吸着除去性能に比べると劣るものの、高度な吸着除去性能を示した。

第5章では、物質移動と直線平衡系を適用した吸着モデルを用いて、バグフィルタ上流に活性炭を吹き込む方法や移動層式活性炭吸着塔でのダイオキシン類吸着除去性能を定量的に推定し、実機データと一致することを確認した。このとき、第4章に用いた細孔径2～50nmのBJH比表面積が181m²/gの活性炭の吸着係数値は、ガス温度170℃において610,000m³/kgと推定された。

第6章では、排ガス中ダイオキシン類の吸着除去に用いた活性炭の再生方法について検証した。その結果、活性炭に吸着したダイオキシン類は、窒素雰囲気中で400℃に加熱することにより除去でき、このときの活性炭中のダイオキシン類は気相側に脱離せず活性炭中で分解した。また、排ガス曝し-加熱処理を繰り返しても、ダイオキシン類は活性炭中に蓄積せず、活性炭のダイオキシン類吸着除去性能は低下しないことを確認した。

最後に、吸着プロセスによる廃棄物焼却排ガス中のダイオキシン類除去に対する課題および展望について述べる。

活性炭を用いた吸着除去技術は、ダイオキシン類を安定かつ低濃度まで除去することができ、また高濃度のダイオキシン類が発生する場合や負荷変動する場合にも十分に対応可能である。そのため、本技術は今後も排ガス中のダイオキシン類低減技術の一翼を担うといえる。

除じん用バグフィルタ上流に活性炭を吹き込む方法は最も簡便な方法であり、高度なダイオキシン類除去性能を必要としない場合には、最も有効な方法である。また本方式では、活性炭を用いても、高い吸着能力が十分に活用されることなく排出されるため、活性炭よりも吸着能力の低い活性白土を代用することも可能である。しかし、より高度な除去性能を得るためには、循環層式活性炭吸着塔や移動層式活性炭吸着塔のような、除じん後にダイオキシン類吸着除去のみを目的とした装置を設ける必要がある。この方式の場合、ばいじんなどの活性炭以外の不純物が混ざりにくいため、活性炭の吸着能力を十分に活用でき、さらに活性炭を加熱処理して、再利用することも可能である。

このように、活性炭を用いた吸着除去技術は応用範囲が広く、様々な要求に対して柔軟に対応できる。このとき、本研究で得られた知見は、要求される条件に対して、各技術の適用性や最適条件を決定するための有効な道具になると考える。

ただし、本研究には、170℃以外での活性炭のダイオキシン類平衡吸着量がどの程度であるかという課題が残されている。ここで、上記の技術がよく用いられる150～170℃の平衡吸着量が明確になれば、各技術のダイオキシン類除去性能をさらに精度よく推定するこ

とができる．

しかし，170 の活性炭の平衡吸着量は十分大きく，この温度で活性炭の吸着能力を最大限活用する場合でも，活性炭の交換頻度は数ヶ月以上となる．そのため，170 以外でこれらの技術を採用する場合，設計時には170 の平衡吸着量から活性炭の交換頻度を決定し，装置運転時にその値を再検討すればよいと考える．

引用文献

- 1) 平岡正勝，岡島重伸；廃棄物処理におけるダイオキシン類削減対策の手引き，環境新聞社（1998）
- 2) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部廃棄物対策課主催；ダイオキシン類削減に係る技術管理者等講習会テキスト（2002）
- 3) Olie, K., P. L. Vermeulen and O. Hutzinger ; “ Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherlands, ” Chemosphere, 6, 455-459 (1977)
- 4) Eiceman, G. A., R. E. Clement and F. W. Karasek ; “ Analysis of Fly Ash from Municipal Incinerators for Trace Organic Compounds, ” Analytical Chemistry, 51, 2343-2350 (1979)
- 5) 朝日新聞夕刊（1983.11.19）
- 6) Froese, K. L. and O. Hutzinger ; “ Polychlorinated Benzene, Phenol, Dibenzo-p-dioxin, and Dibenzofuran in Heterogeneous Combustion Reactions of Acetylene, ” Environmental Science & Technology , 30 , 998-1008 (1996)
- 7) Stieglitz, L., G. Zwick, J. Beck, H. Bautz and W. Roth ; “ Carbonaceous Particles in Fly Ash -A Source for the De-novo-synthesis of Organochlorocompounds, ” Chemosphere , 19 , 283-290 (1989)
- 8) Huang, H. and A. Buekens ; “ On the Mechanisms of Dioxin Formation in Combustion Processes, ” Chemosphere , 31 , 4099-4117 (1995)
- 9) Tuppurainen, K., I. Halonen, P. Ruokojarvi, J. Tarhanen and J. Ruuskanen ; “ Formation of PCDDs and PCDFs in Municipal Waste Incineration and its Inhibition Mechanisms: A Review, ” Chemosphere , 36 , 1493-1511 (1998)
- 10) Rordorf, B. F. ; “ Prediction of Vapor Pressures, Boiling Points and Enthalpies of Fusion for Twenty-nine Halogenated Dibenzo-p-dioxins and Fifty-five Dibenzofurans by a Vapor Pressure Correlation Method, ” Chemosphere , 18 , 783-788 (1989)
- 11) 馬場史郎，小林武男，佐藤淳，倉田雅人，高菅卓三，古角雅行； “ バグフィルタによるダイオキシン類の除去特性, ” 第9回環境工学総合シンポジウム ’99講演論文集, 158-160 (1999)

- 12) 今井知之, 松井敏樹, 藤井泰彦, 沖田朋子, 中井資 ; “ ヘマタイト触媒によるクロロベンゼンおよびベンゼンの接触酸化,” 日本化学会誌, 8, 541-545 (2000)
- 13) Miyata, H., N. Fujiyoshi and T. Uchida ; “ Reduction of Dioxins Emission through the Immobilization of Dioxins Precursors by Chemical Inhibitor,” Organohalogen Compounds, 54, 94-97 (2001)
- 14) 古林通孝, 長井健一 ; “ 廃棄物燃焼により発生するダイオキシン類の生成抑制,” 日立造船技報, 64, 34-37 (2003)
- 15) Vogg, H., M. Metzger and L. Stieglitz ; “ Recent Findings on the Formation and Decomposition of PCDD/PCDF in Municipal Solid Waste Incineration,” Waste Management & Research, 5, 285-294 (1987)
- 16) Dickson, L. C., D. Lenoir, O. Hutzinger, K. P. Naikwadi and F. W. Karasek ; “ Inhibition of Chlorinated Dibenzo-p-dioxin Formation on Municipal Incinerator Fly Ash by using Catalyst Inhibitors,” Chemosphere, 19, 1435-1445 (1989)
- 17) 長井健一, 小畑博一, 濱利雄, 太田完志, 前田信広, 草野康弘, 児島一成, 轟澎, 村川忠夫 ; “ ごみ焼却におけるダイオキシン対応排ガス処理,” 日立造船技報, 59, 2-8 (1998)
- 18) 立園邦人, 倉田隆 ; “ バグフィルタにおけるダイオキシン等の除去に関する実験,” 清掃技報, 24, 55-63 (1999)
- 19) 小松貴司, 守屋賢一, 川本克也, 長瀬健二 ; “ ダイオキシン類除去のための吸着剤の基礎吸着特性と排ガス処理への応用,” 第22回全国都市清掃研究発表会講演論文集, 282-284 (2001)
- 20) 山下正純, 脇本忠明, 中村裕史, 濱田典明, 本田克久 ; “ 人工ゼオライトによる焼却炉排ガス中ダイオキシン類除去に関する研究,” 環境科学, 10, 533-539 (2000)
- 21) 山岸三樹, 相沢和夫, 浜口敬三, 藤沢能成 ; “ 廃木材からの活性炭製造とダイオキシン吸着システム,” 第12回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 643-645 (2001)
- 22) 楠田浩雅, 澤井正和, 尾崎弘憲 ; “ 下水汚泥活性炭化物を利用したごみ焼却炉排ガス中のDXNs除去,” 第11回環境工学総合シンポジウム2001講演論文集, 211-213 (2001)
- 23) 長井健一, 秋田朋宣, 加藤雅章, 小畑博一, 宮沖隆, 中村俊一 ; “ 循環層式活性炭吸着システム(バグフィルタ式)による性能実験,” 第13回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 651-653 (2002)

- 24) 吉窪克己 ; “ WKV 式ダイオキシン除去システム,” 産業機械, 598, 14-17 (2000)
- 25) Hagenmaier, H., M. Kraft, H. Brunner and R. Haag ; “ Catalytic Effects of Fly Ash from Waste Incineration Facilities on the Formation and Decomposition of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans,” Environmental Science & Technology , 21 , 1080-1084 (1987)
- 26) 渡辺大器, 尾崎弘憲, 藤井健一 ; “ 低温脱硝装置の開発 - 廃棄物ガス化溶融発電技術の高効率化 - ,” 第13回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 675-677 (2002)
- 27) 永田勝也, 二宮豊, 中村健也, 宮井玲, 板谷真積 ; “ 有機塩素化合物に対する活性炭の吸着特性について,” 第5回環境工学総合シンポジウム ’ 95講演論文集, 122-125 (1995)
- 28) 永田勝也, 井上真壮, 亀田浩史, 中村健也, 服部岳士, 板谷真積 ; “ 有機塩素化合物に対する活性炭の吸着特性に関する基礎研究 - 液相等温吸着と液相・気相吸着破過 - ,” 第6回環境工学総合シンポジウム ’ 96講演論文集, 128-131 (1996)
- 29) 川本克也, 長瀬健二, 守屋賢一, 小松貴司 ; “ ダイオキシン類除去を目的とした活性コークスおよび活性炭の吸着特性,” 第11回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 774-776 (2000)
- 30) 古林通孝, 長井健一, 長屋喜一 ; “ 活性炭上でのダイオキシン前駆物質の挙動,” 第9回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 705-707 (1998)
- 31) 化学工学会編 ; 改訂六版 化学工学便覧, 丸善, 689-734 (1999)
- 32) Petrovic, L. J. and G. Thodos ; “ Mass Transfer in the Flow of Gases through Packed Beds,” Industrial & Engineering Chemistry. Fundamentals, 7, 274-280 (1968)
- 33) Gilliland, E. R. ; “ Diffusion Coefficients in Gaseous Systems,” Industrial & Engineering Chemistry, 26, 681-685 (1934)
- 34) Ergun, S. ; “ Fluid Flow through Packed Columns,” Chemical Engineering Progress, 48, 89-94 (1952)
- 35) Kishida, H., S. Tanaka, Y. Sekiguchi and K. Nagai ; “ The Spontaneous Heating Properties of Activated Carbon,” Proceedings of the 2002 Spring Conference of the Korea Society of Waste Management the 6th Korea-Japan Joint English Session, 345-349 (2002)
- 36) Stieglitz, L., M. Eichberger, H. Bautz, W. Roth, J. Romer and D. Schild ;

- “ Investigation of Chloride Transfer and Oxydation as Processes in the De-novo-synthesis of PCDD/PCDF on Flyash,” Organohalogen Compounds, 20, 391-396 (1994)
- 37) 柳井弘；吸着剤・吸着操作の設計, 技報堂, 148-155 (1982)
- 38) Kokado, M. and Y. kamata；“ Influence of Unburned Carbon on the Formation of Dioxin ” Organohalogen Compounds, 50, 496-499 (2001)
- 39) 大垣陽二；“ ごみ焼却炉におけるダイオキシン類除去技術の開発 = WKV式ダイオキシン除去システム = ,” 配管技術, 37, 77-83 (1995)
- 40) Okajima, S., T. Kojima, S. Ueoka and H. Ozaki；“ Fixed-bed Adsorption of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans from the Flue Gas of a Municipal Solid Waste Incinerator,” Organohalogen Compounds, 54, 193-196 (2001)
- 41) 小室武勇, 五味憲一, 嵐紀夫, 菱沼孝夫, 神田修, 黒田博；“ 模擬燃焼排ガスによる活性炭のSO₂吸着,加熱再生特性,” 化学工学論文集, 11, 388-393 (1985)
- 42) 永田勝也, 中村健也, 亀田浩史, 井上真壮, 服部岳士, 板谷真積；“ 有機塩素化合物に対する活性炭の吸着特性に関する基礎研究 - 気相吸着破過およびBF性能の推算 - ,” 第6回環境工学総合シンポジウム ’ 96講演論文集, 132-135 (1996)
- 43) Ranz, W. E. and W. R. Marshall；“ Evaporation from Drops,” Chemical Engineering Progress, 48, 141-146 (1952)
- 44) Wakao, N. and T. Funazkri；“ Effect of Fluid Dispersion Coefficients on Particle-to-fluid Mass Transfer Coefficients in Packed Beds,” Chemical Engineering Science, 33, 1375-1384 (1978)
- 45) Leva, Max；Fluidization, McGraw-Hill, 144 (1959)
- 46) Cady, J. C., S. Kapila, S. E. Manahan and D. S. Viswanath；“ Evaluation of Counterflow Oxidation for Regeneration of Granular Carbon Adsorbents,” Proceedings of the Conference on Hazardous Waste Research 1990, 2, 739-750 (1990)
- 47) Leichsenring, S., D. Lenoir, H. G. May, K. -W. Schramm and A. Kettrup；“ A New Regenerative Method for Adsorption and Oxidation of Organic Trace Contaminants from Flue Gases,” Chemosphere, 32, 1763-1770 (1996)
- 48) Kawakami, I., M. Kanamura, S. Sakai and Y. Yagi；“ Dioxin Removal and

Decomposition with Moving Bed Activated Carbon Adsorption Tower and Regenerator, " *Organohalogen Compounds*, 40, 511-514 (1999)

- 49) Rordorf, B. F. and E. Marti; " Thermal Destruction of Polychlorinated Compounds: Flow Tube Kinetics of Ten Dibenzo-para-dioxins, " *Thermochimica Acta*, 85, 439-442 (1985)

謝辞

本論文をまとめるに際して、終始暖かく細部に亘り御助言と御指導をいただいた京都大学大学院教授武田信生先生に心から感謝致します。

また、本論文をまとめるに際して、京都大学大学院教授高月紘先生、京都大学大学院教授田門肇先生にも、御助言と御指導をいただきました。心から感謝致します。

さらに、京都大学大学院助教授高岡昌輝先生には、有益な御助言と励ましの言葉をいただきました。心から感謝致します。

本論第3章の研究の一部は、厚生省の厚生科学研究補助金を受けて廃棄物研究財団がおこなった「廃棄物処理におけるダイオキシン類の排出抑制技術に関する研究」の一環として実施したものであります。御協力いただいた関係各位に深く感謝致します。

本論第4章の研究および第6章の研究の一部は、大阪市環境事業局港工場にて実施いたしました。実験実施に当たり、御協力をいただいた大阪市環境事業局ならびに工場職員の関係各位に深く感謝致します。

本研究は、日立造船株式会社の長屋喜一研長付、古寺雅晴センター長、安田俊彦室長、長井健一氏によって、研究する機会を与えられた上、種々の御助言をいただきながら遂行してきました。特に、長屋喜一研長付と長井健一氏には、職制上の関係がなくなっても常々激励されてきました。

実験は、篠原力男氏、浜野修史氏、田島潤一氏に手伝っていただきました。その他、日立造船環境事業本部の多くの方々とは、常に研究の動機や方向に関し、御助言をいただきました。ここに、日立造船グループの各位に対して心から謝意を表します。

また、私の身近にいて、気をつかってくれた妻歩、長男周、次男昇には、本研究を持続させる勇気を与えてもらった。心から感謝します。

発表論文リスト

本論文関連の審査付き発表論文リスト

第2章

- 1) 古林通孝, 篠原力男, 長井健一; “活性炭によるダイオキシンの吸着除去性能に関する研究,” 化学工学論文集, 27, 236-242 (2001)
- 2) 古林通孝, 長井健一; “活性炭によるダイオキシン類除去性能の推定,” 化学工学論文集, 30, 54-64 (2004)

第3章

- 1) 古林通孝, 篠原力男, 長井健一; “各種吸着剤のダイオキシン吸着除去性能に関する研究,” 化学工学論文集, 28, 273-279 (2002)

第5章

- 1) 古林通孝, 長井健一; “活性炭によるダイオキシン類除去性能の推定,” 化学工学論文集, 30, 54-64 (2004)

第6章

- 1) 古林通孝, 浜野修史, 長井健一; “排ガス中ダイオキシン類除去に用いた活性炭の再生,” 化学工学論文集, 28, 718-725 (2002)

本論文関連の口頭発表リスト

第3章

- 1) 古林通孝, 長屋喜一, 武田信生, 谷昭英, 浦邊真郎; “未燃炭素のダイオキシン類吸着挙動に関する実験研究,” 第11回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 762-764 (2000)
- 2) 古林通孝, 篠原力男, 長井健一; “各種吸着剤のダイオキシン吸着除去性能に関する研究,” 環境衛生工学研究, 16, 232-237 (2002)

第4章

- 1) 古林通孝, 篠原力男, 浜野修史, 長井健一, 澤地實, 村上真也; “活性炭塔による有害物質除去実験,” 第10回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 681-683 (1999)

第6章

- 1) 古林通孝, 浜野修史, 長井健一; “ダイオキシン類吸着活性炭の繰り返し再生,” 第11回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 777-779 (2000)

本論文関連のその他(日立造船技報)の発表リスト

第3章

- 1) 古林通孝, 長井健一; “活性炭を用いた排ガス中のダイオキシン類除去,” 日立造船技報, 64, 30-33 (2003)

第4章

- 1) 古林通孝, 篠原力男, 浜野修史, 田島潤一, 長井健一; “活性炭吸着塔によるダイオキシン類除去技術の開発,” 日立造船技報, 61, 29-34 (2000)

本論文関連以外の口頭発表リスト

- 1) 古林通孝, 長井健一, 長屋喜一; “活性炭上でのダイオキシン前駆物質の挙動,” 第9回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 705-707 (1998)
- 2) 古林通孝, 篠原力男, 長井健一; “都市ごみ焼却飛灰中の未燃炭素からのPCDDs/PCDFs生成,” 第12回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 698-700 (2001)
- 3) 古林通孝, 長井健一; “廃棄物燃焼により発生するダイオキシン類の生成抑制,” 第14回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 701-703 (2003)
- 4) 古林通孝, 重政祥子, 安田俊彦, 大西洋, 遠山一廣, 吉田義晴, 泉俊行, 山本典生; “炉内挿入型二次空気ノズルの開発,” 第25回全国都市清掃研究・事例発表会講演論文集, 254-256 (2004)
- 5) 富山茂男, 辻勝久, 近藤守, 関口善利, 安田俊彦, 古林通孝; “焼却灰の熱灼減量と性状,” 第25回全国都市清掃研究・事例発表会講演論文集, 72-74 (2004)

本論文関連以外のその他(日立造船技報)の発表リスト

- 1) 長谷川真弘, 浜野修史, 古林通孝, 長井健一; “後置きバグフィルタを用いた循環活性炭吹き込みによるダイオキシン類除去装置,” 日立造船技報, 62, 10-13 (2001)
- 2) 古林通孝, 長井健一; “廃棄物燃焼により発生するダイオキシン類の生成抑制,” 日立造船技報, 64, 34-37 (2003)